



TITLE:

イジングスピン強磁性鎖をもつ  
Ca[3]Co[2]O[6]の磁性(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

陰山, 洋

---

CITATION:

陰山, 洋. イジングスピン強磁性鎖をもつCa[3]Co[2]O[6]の磁性. 京都大学, 1998, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135297>

RIGHT:

イジングスピ<sup>ン</sup>強磁性鎖をもつ  
 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁性

京都大学大学院理学研究科化学専攻  
無機物性化学分科

陰山 洋

# 目次

§ 1 序論 .....	1
1. 1 はじめに	
1. 2 三角格子のスピンフラストレーション	
1. 3 $ABX_3$ 型化合物	
1. 4 $A'_3ABO_6$ 型化合物	
1. 4. 1 $A'_3ABO_6$ 型化合物群の発見	
1. 4. 2 結晶構造	
1. 4. 3 磁性	
1. 5 本研究の目的	
§ 2 実験方法 .....	11
2. 1 試料合成	
2. 1. 1 $Ca_3Co_2O_6$	
2. 1. 2 $Ca_3(Co_{1+x}B_{1-x})O_6$ (B=Ir, Ru)	
2. 2 粉末 X 線回折測定	
2. 3 粉末中性子線回折測定	
2. 4 磁化測定	
2. 4. 1 静磁場…SQUID, 引き抜き法, 磁気天秤	
2. 4. 2 パルス磁場	
2. 5 $^{57}Fe$ 吸収メスバウアー分光	
2. 6 ESR 測定	
§ 3 $Ca_3Co_2O_6$ の磁化測定 .....	26
3. 1 フェリ構造	
3. 2 仮想スピンを用いた解析	
3. 3 低温の磁気秩序	
3. 4 パルス磁場による測定	

§ 4	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の中性子線回折 .....	35
4. 1	本実験の背景	
4. 2	結果と考察	
§ 5	$\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ のメスバウアー測定 .....	39
5. 1	本実験の背景	
5. 2	$\text{Fe}^{3+}$ の電子スピンの量子準位の観測	
5. 3	遅い磁気緩和の原因	
5. 4	スペクトル強度比	
5. 5	緩和時間の温度依存性	
§ 6	$\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ の ESR 測定 .....	50
6. 1	本実験の背景	
6. 2	結果と考察	
§ 7	$\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$ 系 (B=Ir, Ru) .....	54
7. 1	構造	
7. 2	磁性	
§ 8	結び .....	61

参考文献

図, 表

謝辞

## § 1 序論

### § 1.1 はじめに

低次元磁性体は次元性が低いことから理論的に取り扱いが単純化できたり、場合によっては厳密解が得られるなどの利点がある（ここで低次元とは一般に一次元及び二次元のことを指す）。実験的には、1958年に長谷田らによって  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  の磁気的一次元性が明らかにされた後 [1]、次々と新しい低次元格子磁性体が見出され、理論との比較検討が行われてきた。しかし、低次元の魅力はそればかりではない。低次元磁性体は三次元磁性体ではみられない低次元特有の物理現象が存在する。10年程前に発見された銅酸化物による高温超伝導体も例外ではない [2]。  $T_c=40\text{ K}$  の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  や  $T_c=92\text{ K}$  の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  をはじめ今までに多くの銅酸化物超伝導体が合成されているが、その全てに共通するのが  $S=1/2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  が反強磁性的に強く結び付いた二次元面 ( $\text{CuO}_2$  面) を持つことである。現在までに高い  $T_c$  を説明する理論として、RVB モデルやフェルミ液体の反強磁性揺らぎによるものなど色々なモデルが提唱されているが、未だ万人を納得させるには至っていない。しかし、磁性（今までは超伝導を阻害すると考えられていた）と  $\text{CuO}_2$  面の二次元性が超伝導の発現機構のキーワードであることは明らかであろう。

スピンパイエルズ転移は一次元磁性体に特徴的な現象である [3]。90年代には、 $\text{CuGeO}_3$  と  $\alpha\text{'-NaV}_2\text{O}_5$  が長谷ら [4]、磯辺ら [5] によってそれぞれスピンパイエルズ転移を示す無機化合物であることが報告され注目を集めた。これらは

共に  $S=1/2$  の一次元磁性鎖を持つことが特徴である。転移温度以上では、スピンは鎖上を等間隔に並ぶが、転移温度以下で格子の二量化によって交換相互作用は交互に異なる値をもち（交換相互作用の alternation）、その結果スピン一重項（非磁性）が基底状態となり励起状態との間には有限のエネルギーギャップが生じる。また、整数スピンによる一次元鎖では半整数スピンの場合と異なり、基底状態と励起状態間に量子多体効果に由来する有限のエネルギー（これは発見者にちなんでハルデンギャップと呼ばれる）が生じることが提唱され、現実には  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (NENP) や  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  などの物質で確認されている [6]。最近では、東らにより報告された  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ （これは高温超伝導体の物質探索の副産物として発見された）はスピン梯子格子化合物と言われ、一次元と二次元の中間にあたる [7]。梯子が偶数本のときは有限のエネルギーギャップが存在し、奇数本のときにはギャップレスであるという Rice らによる興味深い予想 [8] は、この物質によって見事に実証された。このスピン梯子系にホールをドーピングすると超伝導になるという理論があり、これは現在議論の的になっている [9]。仮にこれが正しければ、高温超伝導の発現機構と大きく関連していると予想されるからである。

筆者は修士課程の研究テーマとして高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  の物性の組成依存性を中心に研究してきた。その過程で低次元磁性体がみせるバラエティに富む磁性に魅了され、博士課程に進学してからは低次元磁性体を中心に固体化学、固体物理両面の見地から研究を行った。その結果、一次元磁性鎖同志が二次元三角格子を形成する  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  とその関連化合物  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  ( $\text{B}=\text{Ir}, \text{Ru}$ ) が一次元性やスピンの（イジング的）異方性、三角格子のフラストレーションと関わった非常に興味深い磁性を持つことを明らかにした [10-16]。  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

の構造と磁性は、古くから知られている  $ABX_3$  型化合物 ( $A=Cs, Rb, \dots$ ,  $B=Cu, Ni, Co, Fe, \dots$ ,  $X=Cl, Br$ ) [17-19] と関連がある。  $ABX_3$  型化合物群は、三角格子上的フラストレーション現象を伴った相転移の研究のきっかけとなった物質であり、現在に至るまで精力的な研究が行われている。本研究で取り扱う  $A'_3ABO_6$  型化合物群について述べる前に、§ 1.2 で三角格子上的スピンプラストレーションについて、また、§ 1.3 では  $ABX_3$  型化合物のこれまでの研究について簡単に触れる。

## § 1.2 三角格子のスピンプラストレーション

互いに反強磁性相互作用をするスピンの三角格子を作るときどのような秩序状態がどのように実現されるのか。この問題に最初に取り組んだのが Wannier である [20]。彼は三角格子内の最近接交換相互作用  $J_1$  のみ考慮したイジング (Ising) スピン系では正方格子の場合とは異なり大きなエントロピーを残したまま 0 K まで長距離秩序が起らないことを示した。ここでイジングスピンとは、スピンの  $z$  成分しか持たないスピンのことで、スピンハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} S_i^z \cdot S_j^z \quad (1-1)$$

のように表される [21]。ここにわずかでも次近接相互作用  $J_2$  が存在すると長距離秩序状態が基底状態となる。  $J_2 < 0$  の場合は図 1-1 (a) に示すような 3 副格子フェリ構造となる (この構造の磁気的単位胞は化学的単位胞の3倍)。つまり、二次元三角格子では、基底状態のエネルギーが最低の対エネルギーの和と等しくなるような磁気構造はなく、スピンは居心地の悪いまま互いに最もさしさわりの少ない磁気構造に落ちつくのである。このようなスピンの居心地の悪さが

フラストレーションであるが、フラストレーションの結果秩序化が起こりにくくなり、得られる磁気構造は多重に縮退する。

スピンの自由度がイジングスピンより大きい XY 系やハイゼンベルグスピン系では、フラストレーションの効果はイジングスピン系と全く違ったかたちになる。ここで、スピンの  $z$  成分を無視した XY スピン模型のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} (S_i^x \cdot S_j^x + S_i^y \cdot S_j^y), \quad (1-2)$$

と表され、等方的なハイゼンベルグ模型のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} (S_i^x \cdot S_j^x + S_i^y \cdot S_j^y + S_i^z \cdot S_j^z), \quad (1-3)$$

と書き表される [21]。これらの連続スピン系では、図 1-1 (c) の  $120^\circ$  構造をとることによりフラストレーションを部分的に解消する。この構造も 3 副格子構造で磁氣的単位胞はフェリ構造と同じである。双極子相互作用が支配的な場合は 2 副格子となる (図 1-1 (d))。

またモンテカルロ計算などによって、三角格子反強磁性体では強磁性体でも現れるトポロジカルな転移の他に、スピン配列の回転方向で決まるカイラルベクトルの秩序化や  $120^\circ$  構造の乱れである  $Z_2$ -渦が関与した新しい転移が導かれた [17-19]。イジングスピン系のように極致としてのフラストレーションはもちろん、他の系でも相互作用の競合は縮退の高い多重度で特徴づけられる。その結果現れる相転移の多彩な現象を簡単にまとめると以下のようなになる [17]。

- (1) 相互作用の相殺による転移点の低下。
- (2) 複数の相互作用による非整合構造，長周期構造。
- (3) 相互作用の競合による非直線構造。
- (4) 自由度の組み合わせごとの秩序化による逐次相転移。



- (5) 縮退の高い多重度による秩序相の激しい揺らぎ.
- (6) 弱い臨界発散と新しい臨界普遍性.
- (7) スピン短縮等の量子効果.
- (8) フラストレーションによって平均化されない弱い効果の出現.

### § 1.3 $ABX_3$ 型化合物

$ABX_3$  型化合物 [17-19] は図 1-2 に示すように B イオンが扁平な六方格子を作っている (一般には  $CsNiCl_3$  型構造と呼ばれる). 1969 年に阿知波は, この化合物群の磁性の一次元性を示した [22]. 原子鎖内の B イオンは隣同志で直接相互作用をする以外に X イオンを通じた  $90^\circ$  に近い超交換相互作用の経路を 3 つもつ (図 1-3 (a)). これに対し, 隣り合った鎖上の B イオン間には図 1-3 (b) に示したように, 2 個の X イオンを介した 2 つの相互作用経路しかなく, 相互作用は強くなりえない. 更に, もしスピンの鎖内で完全に反強磁性配列をしていると, 対称性から鎖間の個々のスピン対の相互作用が互いに打ち消し合うので, 全体として相互作用は非常に弱まる. したがって, 鎖間と鎖内の相互作用の比  $J_1/J_0$  は小さく  $10^{-2}$  程度であることが多い.

$S=1/2$  のイジングスピン鎖を持つ  $CsCoCl_3$  は三角格子反強磁性体の実験的研究のひとつの出発点となった物質として知られている.  $CsCoCl_3$  の鎖内, 鎖間相互作用は共に反強磁性的でそれぞれ  $J_0 = -75$  K,  $J_1 = -0.42$  K である.  $J_1 < 0$  であることから,  $c$  面内で三角格子を作っている磁気鎖の間でスピンプラストレーションが起こることが期待される. 三次元格子系で二次元格子で期待されることが起こるのは,  $T_N$  直上で磁気鎖の秩序化は非常に発達しているからである.

磁気鎖の二次元的な束が  $T_N$  で秩序化するため、磁気鎖を一つのモーメントと考えた二次元相転移で近似できる。CsCoCl<sub>3</sub> は 21 K と 9 K に二つの転移点を持つ。目片はイジングスピン三角格子の有限温度での相転移を分子場近似によるモンテカルロ計算により解析した結果、 $J_2$  がある範囲で二つの転移点をもつことを明らかにした [23]。ここで、 $T < T_{c1}$  の低温相はフェリ磁性相（図 1-1 (a)）であるが、 $T_{c1} < T < T_{c2}$  の高温相は図 1-1 (b) に示すように 1/3 の副格子が無秩序化したエントロピーの高い構造で、部分無秩序構造（partially disordered antiferromagnetic phase: PDA 相）と呼ばれる。PDA 相における無秩序な状態の鎖は反強磁性磁壁ソリトンの伝播によって説明されている [17-19, 24]。

表 1-1 に六方晶 ABX<sub>3</sub> 型化合物の磁氣的性質をまとめた [19]。どの化合物も擬一次元磁性体であるが、鎖間相互作用のために低温で三次元秩序状態になる。鎖内の相互作用  $J_0$  は RbFeCl<sub>3</sub>, CsFeCl<sub>3</sub>, CsNiF<sub>3</sub>, CsCuCl<sub>3</sub> で強磁性的であるが、その他は反強磁性的である。現在知られている鎖間相互作用  $J_1$  はすべての結晶で負である。このことから、すべての物質において *c* 面内で三角格子を作っている磁気鎖の間でなんらかのスピンフラストレーションが期待される（例えば逐次相転移はフラストレーションの効果の現れである）。フラストレーションの結果現れる相は、前節で述べたようにスピンの磁気異方性に大きく依存している。

## § 1.4 A'<sub>3</sub>ABO<sub>6</sub> 型化合物

### § 1.4.1 A'<sub>3</sub>ABO<sub>6</sub> 型化合物群の発見

$A=A'$  に相当する  $A'_4BO_6$  は  $K_4CdCl_6$  型構造と呼ばれ、 $Sr_4PtO_6$  や  $Ca_4IrO_6$  など古くから知られていた [25-30]。しかし、これらはたとえ B イオンが磁性イオンであったとしても孤立しているため、その磁性が脚光を浴びることはなかった。ところが、1991年に Wilkinson らによって  $Sr_3CuPtO_6$  [31] が合成されてからは状況が一変した。A サイト、B サイトに磁性イオンが入ることによって一次元磁性鎖が形成されるからである。 $Sr_3CuPtO_6$  の発見後、 $A'_3ABO_6$  ( $A'=Sr, Ca, Ba, A=Ni, Cu, Zn...$ ,  $B=Ir, Pt...$ ) と表される化合物群が数多く合成され、その一次元磁性が調べられている [32-50]。このような異なる磁性イオンが交互に一次元鎖を作る例はこれまでになく、新しいタイプの一次元格子磁性体として現在注目を集めている。

#### § 1. 4. 2 結晶構造

一連の  $A'_3ABO_6$  化合物群は、 $R\bar{3}c$  か  $C2/c$  のいずれかの空間群に属する。ここでは空間群  $R\bar{3}c$  の結晶構造を示す (図 1-4)。図 1-4 (a) は六方晶表式の [110] からの透視図である。 $c$  軸方向に  $AO_6$  三角プリズム (灰色) と  $BO_6$  八面体 (逆三角プリズム, 白色) が面共有によって交互に積層して一次元鎖を形成していることが第一の特徴である。図 1-4 (c) に一次元鎖を拡大して示した。図 1-4 (b) は一次元鎖を  $c$  面上から見た結晶構造であるが、鎖が  $A'$  イオンによって切り離されていることから、もし A, B イオンが磁性イオンならば一次元的磁性が期待できる。また第二の特徴として、これらの一次元鎖は  $c$  面からみると三角格子を組んでいることが挙げられる。したがって、もし鎖間相互作用が反強磁性的ならば、一次元磁性のみならず三角格子上で何らかのスピンフラストレー

ションも同時に期待できる．このように一次元磁気鎖が三角格子を形成しているという点で， $A'_3ABO_6$  は  $ABX_3$  型化合物と非常に良く似ているといえる．ただ，ここで注意しなければならないのは，それぞれの鎖（の原子位置）が  $c$  面上で同一の位相であるわけではなく  $c$  軸方向にずれていることである（図 1-4 (a)）．今，ある鎖に注目すると，その鎖は 6 本の最近接鎖に囲まれているが，そのうち 3 本は  $+1/6$  だけ，残りの 3 本は  $+2/6$  だけ  $c$  軸方向に位相がずれている．

対称性が低い空間群  $C2/c$  の場合は，一次元鎖がやや歪みジグザグ鎖となる．例えば， $Sr_3CuPtO_6$  の場合 [31]， $\angle Cu-Cu-Cu=161.22^\circ$ （鎖内）と  $180^\circ$  からややずれる．Cu の配位は  $CuO_6$  三角プリズムよりはむしろ  $CuO_4$  平面四配位に近い．

### § 1.4.3 磁性

$A'_3ABO_6$  型化合物は， $AO_3$ - $BO_3$  鎖による一次元磁性が注目され近年多くの研究が行われている．その磁性は A, B イオンの組み合わせによって多岐にわたる．例えば， $Sr_3ZnIrO_6$  ( $S=0$  ( $Zn^{2+}$ ),  $S=1/2$  ( $Ir^{4+}$ )) は一次元イジングスピン反強磁性体といわれている [49]．また， $Sr_3CuPtO_6$  ( $S=1/2$  ( $Cu^{2+}$ ),  $S=0$  ( $Pt^{4+}$ )) [39] と  $Sr_3CuIrO_6$  ( $S=1/2$  ( $Cu^{2+}$ ),  $S=1/2$  ( $Ir^{4+}$ )) [35] は，それぞれ典型的な一次元ハイゼンベルグ反強磁性体と強磁性体である．さらに，この二つの物質の間の  $Sr_3CuPt_{1-x}Ir_xO_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は，鎖内でランダムな交換相互作用を持つ  $S=1/2$  一次元ハイゼンベルグ鎖の典型物質として理論的にも注目を集めた [40, 48]．

$A'_3ABO_6$  型化合物群が持つ（一般の一次元磁性体にはない）特徴として，A, B イオンが「交互に」連なっていることが挙げられる．したがって異なる

性格（大きさや異方性）を持ったスピンを鎖内に交互に並べることができる。このような物質はこれまで殆どなかったことから、理論的にはほとんど取り扱われていないが、この化合物群の研究を機に新しいタイプの低次元磁性研究が今後発展すると思われる。

一方、 $A'_3ABO_6$  型化合物の三角格子に関連した磁性の報告はこれまで皆無である。これは前節で触れたように、鎖同志の位相が  $c$  軸方向にずれていることが要因としてあげられる。三角格子面での競合がおきるためには、鎖間が反強磁性的であるだけでは不十分で、鎖内が強磁性的であることが必要であると思われる。

## § 1.5 本研究の目的

本研究の興味の対象の中心は  $Ca_3Co_2O_6$  の磁性である。 $Ca_3Co_2O_6$  の存在は以前から知られていたが、構造については 1996 年に Fjellvåg らによって空間群  $R\bar{3}c$  の  $A'_3ABO_6$  型化合物に属することが報告されるまで明らかではなかった [50]。  $Ca_3Co_2O_6$  は  $A'=Ca$ ,  $A=B=Co$  に相当するが、 $A$ ,  $B$  サイトを同一イオンが占める例はこれが初めてである。 § 1. 4. 2 で述べたように、この物質は  $Co1$ （八面体,  $B$ ）と  $Co2$ （三角プリズム,  $A$ ）に交互に連なった一次元磁性イオン鎖を持つことから、一次元に特徴的な磁性が期待される。2 サイトある  $Co$  イオンが、それぞれどのような電子状態（価数, スピン状態）なのか、またそれらが一次元鎖上でどのような相互作用をしているのか明らかにすることが第一の目的である。例えば、 $Co$  の価数はまだわかっていない。 $A'_3ABO_6$  化合物では、 $A$  が 2 価、 $B$  が 4 価であるものが多いが、中には  $Sr_3YbNiO_6$  のように共に

3 価のものも存在する．本物質の Valence Bond Sum に基づく計算 [51] によると，Co1, Co2 の価数はそれぞれ 3.35, 2.25 であり [50]， $(\text{Co1}^{4+}+\text{Co2}^{2+})$  と  $(\text{Co1}^{3+}+\text{Co2}^{3+})$  の中間の値しか与えていない．

また，一次元鎖同志が  $c$  面内で三角格子配列をしていることから，もし鎖間相互作用が反強磁性的ならば相互作用の競合（フラストレーション）も期待できる．上述したように， $\text{A}'_3\text{ABO}_6$  化合物群のこれまでの研究では，その一次元磁性のみが注目されているが， $\text{ABX}_3$  化合物群と同様に三角格子に起因したフラストレーションが現れることを期待した．競合の結果，低温でどのような相転移が見られるか，また磁気相図はどうなるのかということについて検討した．

具体的には，まず § 3 で静磁場あるいはパルス磁場下での磁化測定の結果について述べる．§ 4 では中性子回折磁気反射強度の温度，磁場変化により低温での磁気構造について微視的な立場から議論する [15]．§ 5 では， $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  に  $^{57}\text{Fe}$  を微量置換した  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  のメスバウアー測定について述べる [12, 13]．更に § 6 では，メスバウアー測定からの予想にしたがって行った  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  の不純物電子スピン共鳴について説明する [16]．

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の興味深い磁性の発見に触発されて，Co をベースとした新物質を探索した結果， $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  ( $\text{B}=\text{Ir}, \text{Ru}$ ) の合成に成功した．これらの構造解析と磁性については § 7 で述べる [14]．



## § 2 実験方法

### § 2. 1 試料合成

#### § 2. 1. 1 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  は通常の固相反応法により合成した [52]. 出発物質の  $\text{CaCO}_3$  (99.99 %) と  $\text{CoO}$  (99.99 %) を定比で秤量, 混合した後, ペレット状に整形し空气中 900 °C で 24 時間仮焼した. その後, 再びグラインドし, ペレット状に整形し空气中 1000 °C で 2 ~ 3 日間熱処理をした. この熱処理を繰り返すことにより, 単相試料を得ることができる.

特に本物質のように磁気異方性の強い物質では単結晶を用いた物性測定が不可欠である. フラックス法 [52] を用いた単結晶作製を試みた. しかし,  $\text{CaO-CoO}$  の擬二元状態図 (図 2-1) [53] が示すように, 空气中 1026 °C 以上で  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  は  $\text{CaO}$  と  $\text{CoO}$  に分解してしまう. このため, 現在までに適当なフラックスが見つからない. そこで単結晶の代わりに粉末試料をエポキシ樹脂を用いて磁場中配向 (六方晶表式の  $c$  軸に平行) させた. 溶液状のエポキシ樹脂 (市販の Stycast 1244) と粉末試料を良くかき混ぜた後, 固化しないうちに 8 T の超伝導マグネット中に入れ約 12 時間放置することによって配向試料を簡単に得ることができる. X 線回折のロッキングカーブ (指数 (006) を使った) により,  $c$  軸配向を確認した. また試料とエポキシ樹脂を混合した後, ゼロ磁場下で固化させることによって無配向試料を得た. エポキシ樹脂は反磁性なの

で  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁化の大きさに比べると無視でき、測定に影響を及ぼさない。

メスバウアー測定用試料  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  は通常の固相反応法とゾル - ゲル法 [52] の 2 通りの方法を用いて合成した。固相反応法については、原料  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を定比で秤量、混合した後、上述した  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  と同様の手順で合成した。ゾル - ゲル法では、原料として  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}$ ,  $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を使用した。これらを定比で秤量後、蒸発皿に置いて少量の蒸留水に浸した。その後、約 100 °C に設定したホットプレート上で濃硝酸約 30 ml と少量の濃塩酸により原料を溶かした。さらにエチレングリコール約 30 ml とクエン酸約 10 g を加えて約 300 °C で約 6 時間保った（脱水反応によるゲル化）。ゲル化した試料をろつぽに移して 600 °C で 12 時間仮焼後、混合、ペレットにし空気中で 48 時間 900 °C で熱処理をすることにより目的の試料を得た。ESR 測定に使用した  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  も通常のの固相反応法により合成した。測定には、合成後エポキシ樹脂によって磁場中配向させた試料を用いた。

### § 2. 1. 2 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$ (B=Ir, Ru, $0 \leq x \leq 1$ )

$\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  の合成は  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  と同様に通常の固相反応法により行った。原料の  $\text{CaCO}_3$  (99.99 %),  $\text{CoO}$  (99.99 %),  $\text{Ir}$  (99.9 %),  $\text{Ru}$  (99.9 %) を定比で秤量し、十分混合した後、空気中 900 °C で仮焼した。その後、 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  については、1000 °C から 1150 °C の間の温度で、 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  については、1000 °C から 1225 °C の間の温度で熱処理を施した。

## § 2. 2 粉末 X 線回折測定



合成した試料の相同定は、室温における粉末 X 線回折法 [54] により行った。X 線発生装置はマックスサイエンス社のローター型ユニット (M18XHF<sup>22</sup>) を使用し、40 kV-350 mA の出力で測定した。ターゲットは Cu を使用し、結晶モノクロメーターにより回折 X 線を単色化 ( $K\alpha$  線) した。回折線の計数は、カウンターのステップスキャンさせることにより行った。ステップ幅を  $2\theta$  (回折角) で  $0.02^\circ$ 、各ステップで 0.1 秒間保持した。 $K_\alpha$  特性 X 線は、波長がわずかに異なる  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  線からなり ( $\text{Cu}K_{\alpha 1}$  の波長は  $1.540562 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}K_{\alpha 2}$  の波長は  $1.544390 \text{ \AA}$  である)、モノクロメーターでは分離できない。従っていくつかの独立したピークをピーク形状関数としてピアソン 7 関数を用い、最小二乗法により  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  線の二つの成分に分離した。ここで、ピアソン 7 関数は

$$f(2\theta) = \frac{2\sqrt{2^{1/n}-1}\Gamma(n)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(n-\frac{1}{2}\right)W} \left[ 1 + \frac{4(2^{1/n}-1)}{W^2}(2\theta-2\theta_j)^2 \right]^{-n} \quad (2-1)$$

と表される。 $2\theta$  はピークの中心位置、 $W$  はピークの半値幅、 $n$  はピークの減衰率、 $\Gamma(n)$  はガンマ関数である。格子定数は、 $K_{\alpha 1}$  の  $2\theta$  から最小二乗法によって決定した。

### § 2.3 粉末中性子回折測定

中性子は核子の一種で電荷ゼロ、質量  $939.55 \text{ MeV}$ 、スピン  $1/2$  のフェルミ粒子であるが、ドブロイ波の波長  $\lambda=h/mv$  を持つ波動とみることができる。適当なエネルギーの中性子は、物質内の原子間距離と同程度の波長をもつので、X 線と同様に、結晶などによる回折現象を示す [55]。X 線回折では原子の核外電

子あるいは物質内の電子密度の分布状態についての情報をもたらすのに対し、中性子は、核散乱 (nuclear scattering) と磁気散乱 (magnetic scattering) と呼ばれる 2 種の起因による散乱を生ずる。前者は、中性子と原子核の相互作用によるものであるから、すべての物質に対して起こるが、後者は原子の磁気モーメントと中性子との相互作用によるので、磁気モーメントをもつ磁性原子がある場合にのみおこる散乱である。したがって、中性子回折によって磁性体の磁気構造を決定することが可能である。測定装置は、京都大学原子炉実験所の KUR を使用した。KUR 回折装置は Cu (200) 面をモノクロメーターに使い、波長  $\lambda = 1.006 \text{ \AA}$  で、 $\lambda/2$  成分は 0.2 % 以下である。回折線の計数は、カウンターをステップスキャンさせることにより行った。ステップ幅を  $2\theta$  (回折角) で  $0.1^\circ$ 、各ステップで 120 秒間保持した。測定に用いた試料は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の粉末試料 (約 30 g) である。  $3 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ ,  $0 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$  の温度、磁場範囲で測定した。

## § 2. 4 磁化測定

### § 2. 4. 1 静磁場…SQUID, 引き抜き法, 磁気天秤

SQUID (超伝導量子干渉素子) はジョセフソン効果を利用したものである。以下に、SQUID の原理について簡単に説明する [56]。今、図 2-2 のようなドーナツ型をした超伝導体を考える。ある閉曲線を貫く磁束を  $\Phi$ , ベクトルポテンシャルを  $\vec{A}$  とすると、電磁気学から

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \Phi \quad (2-2)$$

である。ここで  $d\vec{l}$  は線要素である。一方、量子力学から、一周したときの位

相のずれを  $\Delta\theta$  とすると

$$\Delta\theta = -\frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (2-3)$$

ドーナツを一周したときの位相差を  $\theta$  とすると波動関数がなめらかにつながっている方がエネルギー的に安定なので  $\theta$  が  $2n\pi$  だけずれている状態は準安定状態として存在する．  $\Delta\theta = 2n\pi$  とすると、式 2-2, 2-3 は

$$\Phi = n\Phi_0, \quad \Phi_0 = \frac{\hbar c}{2e} \quad (2-4)$$

となって、ドーナツ状の超伝導体を貫く磁束はとびとびの値しかとれなくなる（ここで  $c$  は光の速度( $=2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )）．この現象は磁束量子化、 $\Phi_0$  は磁束量子と呼ばれ、 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ (Wb)}$  であり非常に小さい．以上、ジョセフソン効果を簡単に説明したが、SQUID ではこのジョセフソン接合を 2 つ用いる．図 2-3 のように、2 つの超伝導体 A と B がジョセフソン接合 1 と 2 を介してつながっているとする．それぞれの接合面を通る電流値  $I_0$  が等しいと仮定すると

$$I_1 = I_0 \sin(\theta_{1A} - \theta_{1B}), \quad I_2 = I_0 \sin(\theta_{2A} - \theta_{2B}) \quad (2-5)$$

である．式 2-3 と同様にして超伝導体の中に積分路 A と B をとって

$$\theta_{1A} - \theta_{2A} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_A \vec{A} \cdot d\vec{l}, \quad \theta_{2B} - \theta_{1B} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_B \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (2-6)$$

穴の中の磁束  $\Phi$  は

$$\int_A \vec{A} \cdot d\vec{l} + \int_B \vec{A} \cdot d\vec{l} = \Phi \quad (2-7)$$

式 2-2 ～ 2-4 より、AB 間の全超伝導電流の最大値は、 $\Phi$  の関数として

$$I_{\max} = 2I_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (2-8)$$

となる（図 2-4）．この干渉パターンを測定すれば磁束  $\Phi$  を求めることが出来る．従って、原理的には  $\Phi_0$  という非常に小さい磁場まで観測することが出来る．

るという利点がある。

本研究では、QUANTUM DESIGN 社製の SQUID 装置 (MPMS) を用いて測定した。測定温度は  $2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  で、 $0\text{ T} < H \leq 5\text{ T}$  の磁場中で測定した。

次に引き抜き法について簡単に述べる。磁化を測定する手段として最も多く用いられる方法は電磁誘導を利用したものであるが、引き抜き法もその一種である [57]。電磁誘導法とは、測定すべき物質に近接して検出コイルをおき、物質より生じた磁束  $\phi$  の時間変化によってコイルに生じる起電力  $V$  を測定することによって、その物質の磁気モーメント  $M$  を求めるものである。すなわち電磁誘導の法則

$$V = -\frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2-9)$$

$$\phi = \alpha M \quad (2-10)$$

より (ここで  $\alpha$  は装置および試料の形状に付随した定数)、磁気モーメント  $M$  は、誘導された起電力の積分値

$$M = \frac{1}{\alpha} \int_0^t V dt \quad (2-11)$$

として定められる。引き抜き法では、一様な外磁界のもとコイルから試料をすばやく引き抜く。この時、コイルを貫く磁束の変化を検流計によって検出することにより磁気モーメントを測定することができる。

本研究では、QUANTUM DESIGN 社製の引き抜き法による磁化測定装置 (PPMS) を用いて  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の配向試料の磁化測定を行った。測定温度は  $2\text{ K} \leq T \leq 35\text{ K}$  で、最大  $9\text{ T}$  の磁場まで測定した。

300 K 以上の帯磁率測定には磁気天秤を用いた [57]. 以下に磁気天秤による磁化測定の原理を述べる. 磁気天秤はファラデー法を応用して直流帯磁率を測定する装置である. 図 2-5 のような不均一磁場中  $\vec{H}$  に磁化  $\vec{M}$  を持つ試料を置くと

$$\vec{F} = (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{H} \quad (2-12)$$

で示される並進力  $\vec{F}$  を受ける. 試料に異方性がなければ  $\vec{M}$  は  $\vec{H}$  の方向を向くので,

$$M_y = M_x = 0 \quad (2-13)$$

となるので, 式 2-12 は,

$$\vec{F} = M_z \frac{\partial \vec{H}}{\partial z} \quad (2-14)$$

と変形できる. また, 図 2-5 のような場合磁界の対称性から

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0 \quad (2-15)$$

であるから, 式 2-14 はさらに

$$|\vec{F}| = \vec{F}_x = M_z \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (2-16)$$

となる. ところで, 磁場  $\vec{H}$  は  $\nabla \times \vec{H} = 0$  を満たし, その y 成分から,

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (2-17)$$

であることがわかるから, 磁化された物質が受ける力は最終的に,

$$|\vec{F}| = M_z \frac{\partial H_x}{\partial z} = m \chi_m H_z \frac{\partial H_z}{\partial x} \quad (2-18)$$

と表すことが出来る.

従って,  $\chi_m$  が既知の標準物質である  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  によって  $H_z \frac{\partial H_z}{\partial x}$  を決定し,  $F_x$  を測定することにより試料の帯磁率  $\chi_m$  が決定できる. また, 磁場  $H_z$  について

は、低磁場で磁化  $M$  ( $=\chi_m H_z$ ) が飽和する強磁性体 Ni を用いて、 $\frac{\partial H_z}{\partial x}$  を決定することにより求められる。本研究では、ねじり式磁気天秤（島津製作所製）を用いて 0.5 T の磁場中で各試料の直流帯磁率の温度依存性 ( $T>300$  K) を測定した。

## § 2. 4. 2 パルス磁場

強磁場を発生する際に、二つの問題点がある。その第一はコイルで消費される電力の問題である。コイルに有限の電気抵抗がある以上、大電流を流せば必ずそこにジュール熱が発生する。ジュール熱によるコイルの温度の上昇を抑えるために、冷却水などでこれを冷却しなければならない。第二には強磁場を発生するコイルには、強い力が働くことである。図 2-6 のようにソレノイドコイルに電流を流してその内部に磁場を発生すると、コイルにはその軸に垂直に外向きの応力が働く（一般にマクスウェル応力と呼ばれる）。この応力は磁場の二乗に比例するので、磁場が強くなるにつれて増大する。

このような問題点があるために、静磁場で定常的に強磁場に発生させるのは困難であり、一般にパルスの強磁場を発生させる [57]。通常のパルスマグネットというのは、ソレノイドコイルに、コンデンサーバンクに蓄えておいた電氣量を瞬間的に通電して大電流を流し、強磁場を発生するものである。

磁化の測定には、図 2-7 に示すように、パルス磁界発生コイルの中央部に、逆向きに接続された二つの等しい検出コイル  $C_I$  および  $C_{II}$  を置き、外磁界の変化に対してこの接続回路に起電力が起らないようにする。このコイル系の片

方のコイル  $C_1$  の中に測定すべき試料を入れ、パルス磁界をかければ、式 2-9 によって検出コイルにパルス起電力  $V$  が生ずる。この起電力とパルス磁界に比例するパルス電圧を同時に 2 現象シンクロスコープで検出して、磁化の時間微分と外磁界の関係を求める。

本実験では、東大物性研のパルス磁場発生装置を用いて、 $c$  軸に配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のパルス磁場中での磁化測定を行った。パルス磁場はバランスをとったピックアップコイルを用いた電磁誘導法により発生させた。パルス幅（磁場の保持時間）は、12 ms で一定である。試料のスピン系の磁場に対する応答（時間）を調べるために、パルス電圧を変化させることによって、 $\Delta H/\Delta t$  を 1.3 T/ms  $\sim$  6.7 T/ms の間で変化させた。

## § 2.5 $^{57}\text{Fe}$ 吸収メスバウアー分光

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のスピンフラストレーションを観測する目的で、 $^{57}\text{Fe}$  吸収メスバウアー分光を行った [58, 59]。

$^{57}\text{Fe}$  吸収メスバウアー効果は、親核種として半減期 270 日の  $^{57}\text{Co}$  を用いる一種の共鳴効果である。 $^{57}\text{Co}$  は軌道電子捕獲 (EC) 壊変により  $^{57}\text{Fe}$  の第二励起準位 ( $I=5/2$ ) を生じ、この第二励起準位の 9 % は直接、基底準位 ( $I=1/2$ ) に 136.3 keV の  $\gamma$  線を放出して遷移するが、91 % はまず、第一励起準位 ( $I=3/2$ ) に遷移した後、約  $10^{-7}$  秒の平均寿命を経て基底準位 ( $I=1/2$ ) に移る。この際放出される 14.4 keV の  $\gamma$  線がメスバウアー  $\gamma$  線として用いられる (図 2-8)。

$\gamma$  線を放出するとき原子核は  $E_R$  の反跳エネルギーを受けるため、放出される  $\gamma$  線のエネルギー  $E_\gamma$  は、



$$E_{\gamma} = E_0 - E_R \quad (2-19)$$

となる．ここで  $E_0$  は準位間のエネルギー 14.4 keV であり，また  $E_R$  は

$$E_R = \frac{1}{2M} \left( \frac{E_{\gamma}}{c} \right)^2 \quad (2-20)$$

で表される． $M$  は線源原子（核）の質量である． $^{57}\text{Fe}$  では  $E_R$  は  $10^{-3}$  eV 程度である．吸収の際にも同様の反跳を受けるため，結局線源と試料の間に  $2E_R$  のエネルギー差が生じることになる．一方，放出される  $\gamma$  線のエネルギーの半値幅は約  $4.6 \times 10^{-9}$  eV であり， $E_R$  に比べて遥かに小さいため，共鳴を起こすためには余分に  $2E_R$  のエネルギーを  $\gamma$  線に与えなければならないことになる．しかし，原子が固体内に束縛されている時， $\gamma$  線が  $E_R$  を失わない確率が存在する．これは， $M$  が非常に大きく，反跳が結晶全体で受け持たれる場合に相当する．この確率を無反跳分率  $f$  といい， $f$  がゼロでないとき，無反跳核  $\gamma$  線共鳴吸収，すなわちメスバウアー効果が観測される．

具体的にメスバウアースペクトルを観測するには，線源または吸収体のいずれか一方に速度を与えて，ドップラー効果により  $\gamma$  線のエネルギーを変化させ，吸収体を透過した後の  $\gamma$  線の強度を検出器により検出する（図 2-9）．スペクトルは横軸にエネルギーのドップラー変化分  $\pm \Delta E$  を線源と吸収体の間の相対速度  $v$  を単位にしてとり，縦軸に  $\gamma$  線の透過率または吸収率をとって表す．もし準位間のエネルギーが線源と吸収体の間で全く等しければ，共鳴吸収線は相対速度ゼロのところに一本観測されるだけであるが，線源に対して吸収体の核のまわりの電子状態が異なれば，これに応じて核のエネルギー準位も僅かながら変化するので，ピークの位置やピークの本数も変わってくる．このことから逆に，スペクトル上の現れるピーク位置やピークの分裂から核外電子状



態についての情報が得られる．これはメスバウアースペクトルの超微細構造 (hyperfine structure) といわれ，異性体シフト (isomer shift)，四極子分裂 (quadrupole splitting)，内部磁場 (internal field) の大きく 3 種類に分類される．以下にそれぞれについて簡単に説明を加える．

## 1) 異性体シフト

線源と吸収体の化学状態が異なれば，一般に原子核の位置での核外電子密度も異なるので，核のエネルギー準位の下がり方も異なる．また，核の大きさは基底状態と励起状態とでは一般に同じでなく，核外電子による核の安定化の程度も異なるので，これも基底状態と励起状態のエネルギー準位の変化に影響を及ぼす．これらの効果により，スペクトルのピークは相対速度ゼロからずれた位置に現れる．シフト量  $IS$  は，

$$IS = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi(0)_A|^2 - |\psi(0)_S|^2 \right\} \quad (2-21)$$

と表される． $Z$  は原子番号， $R$  は核半径， $\Delta R$  は基底状態と励起状態の核半径の差である． $^{57}\text{Fe}$  では  $\Delta R/R < 0$  である．また， $|\psi(0)_A|^2$ ， $|\psi(0)_S|^2$  はそれぞれ吸収体および線源の核位置に分布する全核外電子密度を表す．核位置に存在確率を持ち直接  $IS$  に影響を及ぼすのは  $s$  電子のみであるが，外殻の  $p$ ， $d$  電子も  $s$  軌道を歪ませることにより間接的に異性体シフトに影響を及ぼしている．異性体シフトからは主に原子の電子状態や原子価についての情報を得ることができる．また，格子振動に起因してスペクトル線には若干温度変化が見られる（二次ドップラーシフトと呼ばれる）．

## 2) 四極子分裂

核スピン  $I$  が 1 より大きい時、原子核は電気四重極子モーメント  $Q$  を持つ。 $Q$  は核位置での電場勾配と相互作用をし、エネルギー準位に分裂が生じる。この分裂した準位での  $\gamma$  遷移に対応して、メスバウアースペクトルには複数のピークが現れる。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルでは 2 本のピークに分裂し、その間隔（四極子分裂、 $QS$ ）は

$$QS = \frac{1}{2} e^2 q Q \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-22)$$

で表される。ここで、 $eq = V_{zz}$  は  $z$  軸を最大の電場勾配の方向にとった時の電場勾配であり、また  $\eta$  は非対称定数と呼ばれ、 $x$  及び  $y$  軸方向の電場勾配  $V_{xx}$  及び  $V_{yy}$  を用いて次のように定義される。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2-23)$$

電気四重極子モーメント  $Q$  は核によって決まっているので、四極子分裂  $QS$  を測定して核位置に作られている電場勾配を求めることが出来る。電場勾配からは外殻電子の分布、周囲の配位子やイオンの分布の対称性などについての情報が得られる。

## 3) 内部磁場

核スピン  $I$  が  $1/2$  以上であるとき、核は磁気双極子モーメントを持ち、核の位置に磁場（内部磁場） $H_{\text{hf}}$  があれば、両者の間の相互作用によって核のエネルギー準位が分裂する。この核のエネルギー準位  $E_{\text{IM}}$  は、核スピン  $I$ 、その磁

場方向の成分に相当する磁気量子数  $I_z$ , 核磁気モーメント  $\mu_N$  を用いて,

$$E_{\text{IM}} = -\frac{\mu_N}{I} H_{\text{hf}} I_z \quad (2-24)$$

と表される.  $^{57}\text{Fe}$  の場合, 基底準位 ( $I=1/2$ ) は二つ, 励起準位 ( $I=3/2$ ) は四つに分裂し, 選択則 ( $\Delta I_z=0$  または  $\pm 1$  のみ許容) から 6 種類の遷移が許される. 強磁性体や反強磁性体では, メスバウアースペクトルからその内部磁場の大きさを知ることができる.

実際のスペクトルでは, 以上述べた 3 種類の効果が同時に現れることが多く, 解析は複雑になる. また, スペクトルの形状はメスバウアー核の Larmor 振動の周期 (観測時間) と密接に関係している. (メスバウアーの観測時間は  $10^{-11} \text{ s} \sim 10^{-7} \text{ s}$  である.) 例えば, 常磁性電子スピンの揺らぐことによって内部磁場に揺らぎがある場合, その緩和時間 (電子スピンの揺らぎの速さの逆数) がメスバウアーの観測時間よりも速い場合には, スペクトルは完全に narrowing を起こし, 内部磁場が存在しない場合との区別がつかなくなる. 緩和時間が  $10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ s}$  にかけてはスペクトルの変化がみられ次第に鋭い六本に変わっていく. このような問題を理論的に初めて取り扱ったのは, Blume と Tjon である [60, 61]. 図 2-10 に四重極分裂の存在下での, スペクトルの形状を内部磁場の揺らぎの関数として示す (a) は内部磁場の方向が電場勾配の主軸と一致する場合. (b) は垂直の場合) .

本研究の  $^{57}\text{Fe}$  吸収メスバウアー測定は, 京大化学研究所の新庄研の装置を使用して行った. 吸収体として試料  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  を, 線源として線幅が狭く無反跳分率の高いシングルピークの  $\gamma$  線を放出する Rh 中に  $^{57}\text{Co}$  を分散さ

せたものを用いた．4.2 K から室温までの範囲で測定した．

## § 2.6 ESR 測定

ESR (electron spin resonance) は電子系の磁気モーメントと静磁場との相互作用による分裂エネルギー準位間の選択的遷移現象である [62, 63]．一例として磁性イオンを考えると，その磁気モーメント

$$\mu_J = -g_J \mu_B J \quad (2-25)$$

の静磁場  $H_0$  の中でのエネルギー準位は

$$E_M = g_J \mu_B H_0 M \quad (2-26)$$

$$M = J, J-1, \dots, -J$$

で与えられるので，周波数  $\nu$  の電磁波に対する共鳴条件は許容遷移  $\Delta M = \pm 1$  を考慮して

$$h\nu = g_J \mu_B H_0 \quad (2-27)$$

となる．ここで  $g_J$  はランデの  $g$  因子， $J$  は全角運動量量子数， $\mu_B$  はボーア磁子， $h$  はプランク定数である．ESR の解析に使われるスピンハミルトニアン形式では，式 2-27 に対応した共鳴条件は

$$h\nu = g \mu_B H_0 \quad (2-28)$$

である．この場合  $g$  は分光学的分裂因子 (spectroscopic splitting factor) または単に  $g$  因子と呼ばれるパラメーターで，一般には結晶場の異方性を反映したテンソル量である．測定は原理的には周波数と磁場のどちらか一方を固定し，他方を変化させて行うことができるが，普通，一定周波数のもとで行う．

ESR には電子常磁性共鳴 (EPR) の他に, スピン磁気モーメントの集団運動によって起こる強磁性共鳴 (FMR) や反強磁性共鳴 (AFMR) など含まれる. EPR の場合, 式 2-28 に示したように, 共鳴磁場中心  $H_0$  と  $\nu$  は比例する. しかし, FMR や AFMR などでは, 単純にはならない. 電子スピンの外部から加えられる磁場の他に, かなり大きな有効磁場を感じており, しかもその有効磁場が, 外部磁場の大きさによって, スピン配列の変化とともに変わるためである. 例として, 図 2-11 (a) に AFMR で一軸性異方性を持つときの  $(\omega/|\gamma|)-H$  図を示す (点線は EPR. EPR の傾きは 1 であることに注意).

$\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  の不純物 ESR 測定には東北大学金属材料研究所本河研のパルス磁場 ESR 装置を使用した. パルス磁場 ESR のブロックダイアグラムを図 2-12 に示す. 4 ms のパルス幅で測定した. 周波数域は 95 GHz ~ 717 GHz である. 試料は,  $c$  軸配向させたものを使った. 外部磁場の方向は  $c$  軸と平行になるようにした.

## § 3 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の磁化測定

### § 3.1 フェリ構造

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁化測定の結果について述べる前に、粉末 X 線回折パターンを図 3-1 に示す。不純物のない単相試料が得られていることがわかる。hexagonal 表式の格子定数  $a=9.071 \text{ \AA}$ ,  $c=10.375 \text{ \AA}$  は、Aasland らのデータ [50] とほぼ一致する。

粉末試料を無配向の状態で測定した  $M/H$  の温度依存性を図 3-2 に示す。低温部分を拡大して同図の挿入部分に示した。高温部分ではキュリーワイス的な温度依存性を示す。ワイス温度が  $\theta \sim 40 \text{ K}$  と正の値をとることから、鎖内相互作用は強磁性的であると考えられる（以下で詳しく解析を行う）。更に磁化の急激な立ち上がりが  $25 \text{ K}$  ( $=T_c$ ) 以下でみられるが、これは短距離秩序が成長した強磁性一次元鎖が、三角格子上で何らかの秩序状態をとることを示唆している。この温度以下では磁場により  $M/H$  の値は異なる。更に  $10 \text{ K}$  以下では磁場中冷却効果、すなわち、ZFC (zero field cooled) 過程と FC (field cooled) 過程に違いが見られる（一見してスピングラス的な振る舞いに見える [64]）。ここで、ZFC 過程とは磁場をかけずに冷却し、低温になってから磁場をかけて測定する場合で、FC 過程とは高温側から同じ磁場をかけたまま系を冷却して測定する場合のことをいう。低温部分をわかりやすくみるために、 $M$  vs.  $T$  で示したのが図 3-3 である。3000 emu/Co mol の磁化を持つフェリ相の存在が予想される。

本研究を始めた当初は、上で述べたように無配向試料を用いた測定を行ったきたが [10]、解析を進めていくにつれて、それでは不十分であることがわかってきた（この系は磁気異方性が大きいため磁化データについて定量的な議論はできない）。以下では、磁場配向させた試料について行った磁化測定について議論する [11]。図 3-4 の挿入図に、 $H=0.1$  T で測定した  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の帯磁率の温度依存性を示す。ここで、 $\chi_{//}$  は磁場が  $c$  軸に平行の場合、 $\chi_{\perp}$  は  $c$  軸に垂直な場合、 $\chi_r$  は無配向（random）の帯磁率をそれぞれ示している。 $\chi_{//}$  が  $\chi_{\perp}$  よりも大きいことから、磁化容易軸は  $c$  軸であることを示している。平行帯磁率  $\chi_{//}$  の逆数の温度依存性（図 3-4）に注目すると、150 K 以上（領域 2）の高温ではキュリーワイス則に従うが、150 K 以下（領域 1）ではキュリーワイス則からずれることがわかる。次に、図 3-5 に最大 9 T までの静磁場における磁化曲線の代表例をして、12 K と 35 K について示した。この図からも  $c$  軸方向の一軸性磁気異方性が良くわかる。

次に、低温での磁気秩序状態について議論する。図 3-6 (a) ~ (c) に様々な温度で測定した磁化曲線を示す。35 K ( $>T_c=25$  K) の磁化曲線は、単純に飽和していく傾向を示す（常磁性飽和）だけであるが、 $T_c$  以下では飽和磁化 ( $2.2 \times 10^{-4}$  emu/mol,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  あたり  $4 \mu_B$  に相当) の  $1/3$  に相当するプラトーが出現する（図 3-6 (a)）。このことから、この低磁場での磁気構造は図 1-1 (a) に示すようなフェリ相であることがわかる。つまり、一次元強磁性鎖を 1 本のスピンの考えた時に、三角格子上で鎖の  $1/3$  が上向きに、残りの  $2/3$  が下向きにオーダーした構造である。 $H=3.5$  T を越えるとフェリ相から全ての鎖が同じ方向を向いた強磁性相へ転移することがわかる。この発見とはほぼ同時期に行われた



Aasland らによる中性子回折からもフェリ構造であることが示されている [65].

このように強磁性鎖を一個のスピンとみなしているが、結晶構造から鎖内相互作用の方が鎖間相互作用より遥かに大きく、かつ低温では鎖内の強磁性的短距離秩序が成長すると考えられるので、この取り扱いは妥当であろう。また、§ 1.4.2 でも触れたが、 $A'_3ABO_6$  型構造は鎖の位相が鎖方向 ( $c$  軸) にずれているため厳密には  $ABX_3$  型構造のような三角格子面は存在しない。フェリ相が現れたのは鎖内相互作用が強磁性的であるからこそであり、仮に反強磁性的なら三角格子に特徴的な磁気構造は現れなかったであろう。

25 K 以下でフェリ秩序を持つという結果から、鎖内近接相互作用が反強磁性的であることが導かれる [17]。また、フェリ構造から導かれるもう一つ重要な知見は、Co の電子スピンのイジング的な性質を持つということである（イジングスピン軸は  $c$  軸）。イジングスピン系では三角格子上においてフェリ構造が安定化されることは、モンテカルロ法などを用いた分子場理論から説明されている [17, 66]。（ハイゼンベルグスピンや XY スピンのような連続スピン系での安定な構造（基底状態）は  $120^\circ$  構造である。）

なお、12 K での  $c$  軸に垂直方向の磁化  $M_\perp$  (図 3-5 (a)) にもプラトーが見えるが、これは  $Ca_3Co_2O_6$  の本質的な性質ではなく、粉末試料の配向が不十分であるためだと思われる。また、 $M_r$  の大きさはエポキシ樹脂などで固めていない粉末試料よりも若干小さいことがわかった [11]。このことは、粉末試料は磁場の上昇にともない  $c$  軸配向する傾向があることを示唆している（筆者らの  $Ca_3Co_2O_6$  粉末試料の磁化測定データ [10] が、Aasland らの結果 [63] と異なるのもこのため（試料の動きやすさの違い）だと考えられる）。



これまでに三角格子化合物では、フェリ秩序を持つものが幾つか報告されている。しかし、 $\text{NaNi acac}_3\text{-benzene}$  の場合 [67, 68],  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のように一次元鎖を持たない。 $\text{Ca}_6\text{Eu}$  の場合 [69], 基底状態は  $120^\circ$  構造であり, 外部からの磁場によってはじめてフェリ構造が誘起される (この現象はこれら二つのレベル間のエネルギークロスにより説明されている)。  $\text{CsCoCl}_3$  の基底状態はフェリ構造であるが (中間相は PDA 相 (図 1 (b)) ), 鎖内相互作用は反強磁性的である [17-19]。筆者の知る限り, 強磁性一次元鎖による三角格子上でのフェリ構造が見出されたのは本物質が初めてのことである。さらに, 一次元イジングスピン磁性体の報告例は, 現在までに  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  など数えるほどしかなく, 理論と比較する上で格好の物質となろう [70]。また, スピンクラスター励起 [71] などイジングスピン系に特徴的なさまざまな物理現象を観測することができると思われる。

### § 3.2 仮想スピンを用いた解析

前節では,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のイジングスピン強磁性鎖によるフェリ構造の存在を明らかにした。本節では, 2 種類ある Co すなわち Co1 と Co2 の電子状態を検討する。

まず, § 3.1 の磁化測定からは「Co1 + Co2」当たりのモーメントは  $4\mu_B$  であることが明らかになった。一方, 粉末中性子回折から Co1 と Co2 のモーメントはそれぞれ  $0.08\pm 0.04\mu_B$ ,  $3.00\pm 0.05\mu_B$  という結果が得られている [65]。これらの結果を総合して, Co1 は非磁性で Co2 は  $4\mu_B$  のモーメントを持つと考えた

[11]. 中性子回折から求められた  $\text{Co}2$  のモーメントはこれよりやや小さいが、試料は配向しやすいので無配向を仮定した彼等の計算は真の値からずれている可能性が大きい。磁化測定からはトータルのモーメントの大きさしか解らないが、飽和磁化の大きさにはより信頼がおける。もし、八面体サイトの  $\text{Co}1$  が非磁性という仮定を認めれば、 $\text{Co}1$  は 3 価 ( $d^6$ ) で低スピン状態、すなわちスピンシングレット ( $S=0$ ) 状態であると考えられる。このとき電気中性則より三角プリズムサイトの  $\text{Co}2$  も 3 価と導かれる。 $\text{Co}2$  は磁性をもつので高スピン状態 ( $S=2$ ) である。八面体結晶場による 3 重縮退 ( $de$ ) と 2 重縮退 ( $dg$ ) の分裂の大きさは、三角プリズムの結晶場による分裂よりも一般に大きいので [50, 72],  $\text{Co}1$  が低スピン状態で  $\text{Co}2$  が高スピン状態になるのは十分妥当であると考えられる。

$\text{Co}2$  ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $d^6$ ) が高スピン状態で  $S=2$  であるが、これからは飽和磁化の大きさは  $g=2$  と考えると説明できるが、高温の磁化率をキュリーワイス則でフィットすることができない。磁気異方性の強い場合にはしばしば軌道のモーメントの寄与が重要になるように、本物質でも軌道の寄与を考えなければならない。先に結論を述べると、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁性 (磁化率、飽和磁化など) は  $\text{Co}2$  が仮想 (fictitious) スピン  $S'=1$  を持つとして上手く説明ができる。このような取り扱い、例えばイジングスピン磁性体である  $\text{FeCl}_2$  ( $S'=1$ ) や  $\text{CsCoCl}_3$  ( $S'=1/2$ ) に対してなされている [22, 73-76].

図 3-7 に一軸異方性の結晶場を仮定した  $\text{Co}^{3+}$  イオンのエネルギー分裂の様子を図示した。ただし、ここでは交換相互作用と外部磁場は考慮していない。まずフリーな  $\text{Co}^{3+}$  イオンの基底状態は、 $^5D$  ( $L=2$ ,  $S=2$ ) と表わされる五重縮退

である。この五重縮退は立方結晶場によって励起状態である三重縮退 ( ${}^5T_{2g}$ ) と基底状態である二重縮退 ( ${}^5E_g$ ) の2つに分裂する。その分裂の大きさ  $10 Dq$  は、 $10^4 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーなのでここでは  ${}^5T_{2g}$  のみを考えればよい。一般にスピンの軌道相互作用の影響を取り扱う限りでは、 ${}^5T_{2g}$  は  $p$  電子軌道 ( $l=1$ ) と同等である [77, 78]。すなわち、仮想軌道角運動量  $L'=1$  を持つとして扱える。ここでスピン軌道相互作用を考慮し  $S=2$  と  $L'=1$  を合成すると、低次の結晶場の効果  $D$  がスピン軌道相互作用よりも小さい場合他に相互作用がなければ  $l < 0$  ( $\text{Co}^{3+}$  では more than half より  $l < 0$  である) より仮想スピン  $S'=1$  が良い量子数になる。

(以上は交換相互作用がスピン軌道相互作用よりも小さい場合である。なぜならもし交換相互作用のほうが大きければ、 $S$  はまず交換相互作用によって分子場の方向に揃えられるからである。) 結晶場との相互作用によって導かれる一イオン異方性エネルギーは  $DS'_z{}^2$  と表されるが、 $D$  が負の場合 三重項 ( $S=1$ ) はさらに  $m'_z = \pm 1$  の基底二重項と  $m'_z = 0$  の励起一重項に分裂する。そのエネルギー差は  $|D|$  である。ここで  $m'_z$  は  $S'$  の  $z$  成分を表わす。

ここからは仮想スピン  $S'=1$  を使って帯磁率のデータを解析する。 $S'=2, 3$  に対応した励起状態は今考えている温度範囲では無視できる。平行帯磁率の計算は阿知波にしたがって行った [22]。  $J_{//} < kT$  のとき、容易軸方向の帯磁率は、

$$\chi_{//} = \frac{2Ng_{//}^2\mu_B^2}{kT\{\exp(D/kT)+2\}-8J_{//}} \quad (3-1)$$

と表される。高温の極限では上式を  $1/T$  についてテーラー展開することにより

$$\chi_{//} = \frac{2Ng_{//}^2\mu_B^2}{3kT+D-8J_{//}} \quad (3-2)$$

を得る。ここで  $N$  はアボガドロ数、 $g_{//}$  は  $c$  軸方向の  $g$  因子である。上式では交換作用として鎖内の最近接交換作用  $J_{//}$  のみを考慮に入れた。領域 2 (図 3-4)

について式 3-2 を使って  $\chi_{//}$  をフィッティングした結果、 $(D-8J_{//})k=-145.8$  K と  $g_{//}=4.53$  を定数項  $\chi_0=3\times 10^{-3}$  emu/mol とともに得た（図の実線）。 $g_{//}=4.53$  という大きい  $g$  因子は一イオン異方性が大きいことに起因する。この値は、 $S'=1$  としたときに飽和磁化（ $4 m_B$ ）から求められる  $g_{//}=4.0$  に近い。低温部の領域 1 については式 3-1 を使った  $\chi_{//}$  のフィッティングを行ったが、測定データを満足には再現できなかった。これは上のモデルが例えば交換交換作用を最近接のものしか考えていないなど簡単すぎるためだと思われる。しかし、領域 2 のフィッティングの結果と合わせて、大まかに  $D/k=-25$  K,  $J_{//}k=15$  K という値が得られた（図の破線）。負の  $D$  値は基底状態が二重項（ $m_z=\pm 1$ ）であるという仮定と一致する。また正の  $J_{//}$  値は鎖内交換相互作用が強磁性的であることを示しており、前節の議論とコンシステントである。 $D$  と  $J_{//}$  の大きさは、 $S'=1$  を持ち理想的な XY スピン反強磁性体である  $\text{RbFeCl}_3$  における  $D/k=18.4$  K,  $J_{//}k=-11.5$  K に近い（ $\text{RbFeCl}_3$  は  $D>0$  であり基底状態は一重項（ $m_z=0$ ）、励起状態が二重項（ $m_z=\pm 1$ ）である）[22, 79]。また、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  と同構造の  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  の  $\text{Ni}^{2+}$  サイト（ $S=1$ ）大きい  $D$  項（ $=90.2$  K）が得られている [39]。ただし、 $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  の場合、 $D$  は正である。

一方、垂直帯磁率については、上式について  $D$  を  $-D/2$  に、 $g_{//}$  を  $g_{\perp}$  に、 $J_{//}$  を  $J_{\perp}$  に置換すれば得られる [22]。しかし、上述したように容易軸方向の試料の配向が完全ではないので本質的な  $\chi_{\perp}$  は阻害されていると思われる。単結晶での測定が望まれる。

### § 3.3 低温の磁気秩序

25 K 以下で常磁性状態からフェリ秩序状態への転移が見られるのは、今までに説明した通りであるが、この節では更に低温 ( $T < 10$  K) で現れる異常について述べる。図 3-6 (b) に示すように 8 K と 6 K の磁化曲線では  $1/3$  のプラトーがブロードになる傾向をみせ、同時に磁化過程にヒステリシスが現れる。これは  $M/H$  vs.  $T$  曲線に 10 K 以下で FC と ZFC の違いが現れるのに対応している (図 3-2)。このような現象はスピングラスなどに良く見られる [64]。しかし、この系はイジングスピン系でスピン構造は collinear であるのでスピングラス相に転移したとは考えにくい。

更に温度を下げると (図 3-6 (c))、磁化に多段のステップが現れる。これはフェリ相とは異なる磁気秩序を持つ相が磁場の関数として複数個出現していることを予感させる。例えば、一番下のプラトーは飽和磁化の約  $1/5$  であるが、これは  $2/5$  が上向き、残りの  $3/5$  が下向きにオーダーした 5 副格子構造かもしれない [80]。

このように磁化測定からは  $T < 10$  K ではフェリ相があたかも消失し、別の相が磁場と温度の関数で出現しているように見えるが、磁化測定のようなマクロな測定手段からは相転移が起こっていると断定することは危険である。事実、比熱には 25 K で  $\lambda$  型の飛びがある以外はどこにも比熱の異常はみつからない [81]。逆に  $\text{CsCoCl}_3$  のように (PDA 相からフェリ相への) 転移点で詳細な測定にも関わらず比熱に異常が見られない場合もある [17]。磁気構造を最も直接的に見る手段である中性子回折のようにミクロな測定手段によって相転移の有無、また磁気構造を確かめる必要がある。中性子回折については次章で述べ

る。

### § 3.4 パルス磁場による測定

パルス磁場で測定した  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁化の温度依存性を図 3-8 に示す。ここで  $\Delta H/\Delta t = 2.0 \text{ T/ms}$  である。まず、常磁性である 35 K の磁化曲線にはヒステリシスがなく、静磁場のデータ（図 3-6）に一致する。しかし、転移温度以下では静磁場の場合と大きく異なる。例えば、15 K の磁化曲線では飽和磁化の 1/3 のプラトーが静磁場のときに比べてブロードになる。特に 10 K 以下では大きなヒステリシスがみられる。この結果は、強磁性鎖（またはイジングスピン）の磁場に対する応答時間が非常に遅く  $10^{-3} \text{ s}$  のオーダーであることを示している。図 3-9、3-10 には磁場のスイープ速度（ $\Delta H/\Delta t$ ）に対する磁化曲線の違いを 4K と 15K についてそれぞれ示した。明らかにスイープ速度を大きくすると、強磁性鎖の応答は遅くなる。強磁性鎖を反転させる機構の一つと考えられる磁壁の伝播が比較的遅いことなどがその理由として考えられる。このようなスピンドYNAMICKSを取り扱う理論はないが、今後発展することを期待する。

## § 4

### $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の中性子回折

#### § 4.1 本実験の背景

前節では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁化曲線に現れる飽和磁化の  $1/3$  のプラトーから強磁性鎖によるフェリ構造の存在を示した。しかし、この系の秩序状態には不明な点が多い。10 K 以下の磁化率に一見スピングラス的な振る舞いが見られたり、5 K 以下の磁化曲線に現れる他段階のステップは、温度、磁場の関数としてフェリ構造とは異なる様々な秩序状態が存在することを示唆している。Aasland らによる中性子回折（ただし、彼らの測定は 10 K 以上）[65]では、磁気反射 (100) の強度の温度依存性に 15 K で極大が見られることも他の磁気構造の存在の可能性を支持する。このことを調べるためにはマクロな磁化測定ではなく、ミクロな測定、特に中性子回折測定が必要である。本章では、 $3\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$ 、 $0\text{ T} \leq H \leq 5\text{ T}$  で温度、磁場範囲で測定した粉末中性子回折の結果から、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁気構造の温度依存性、磁場依存性について議論する [15]。

#### § 4.2 結果と考察

図 4-1 に 30 K と 12 K で測定した中性子回折パターンを示す。各ステップの保持時間は 2 分である。2  $\theta=29^\circ$  付近のピークは Al の核反射である。12 K の 2  $\theta=7^\circ$  付近のピークはフェリ構造の磁気反射 (100) に相当する。（この (100)



反射は、 $ABX_3$  型構造では  $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$  反射に相当する) Aasland らは (200) などの磁気反射も多数観測しているが、筆者らの装置では線源の熱中性子強度が不十分であるため、(100) 以外の磁気反射は観測できなかった。そこで (100) のピークに絞ってその温度依存、磁場依存を調べることにした。

図 4-2 に様々な温度、磁場、冷却条件下 (FC, ZFC) で測定した (100) 反射強度の代表例を示すが、強度は測定条件に大きく依存することがわかる。図 4-3 にゼロ磁場下で測定した (100) の積分強度の温度依存性を示す。ここで、積分強度は  $2\theta=6\sim 9^\circ$  について各温度の強度から 30 K ( $>T_c=25$  K) での強度を差し引いている。磁気反射強度が低温で飽和する通常の磁性体と異なり、本物質では 13 K に極大を持つ。これは Aasland らの結果 (15 K に極大) とほぼ一致している [65]。ここで強調したいのは、飽和磁化の  $\frac{1}{3}$  のプラトーが消失する 10 K 以下でも (100) 反射強度は (小さくなるが) 依然有限であることである (Aasland らは 10 K 以上しか測定していない)。このことから少なくとも 3 K までは、他の長距離磁気秩序構造やスピングラス相に転移するのではなく、依然としてフェリ磁性のままであることがわかる。(100) だけではフェリ構造と断定することはできないが (例えば PDA 相でも (100) は現れる)、強度変化が連続的であること、比熱に異常がみられないこと [81] などから他の磁気構造を持つ相に転移したとは考えにくい。

強度に極大が現れるのはフェリ相の磁区のサイズによって説明できる。例えば、鎖間第二近接相互作用や第三近接相互作用などの弱い相互作用でも低温になれば有効に効いてくると予想される。その相互作用がフェリ構造を壊そうとする (あるいは他の磁気構造を安定化する) 相互作用ならば、フェリ相の磁区は小さくなるであろう。つまり、13 K 以下ではフェリ相を壊そうとする相互作



用により、磁区のサイズが小さくなり磁壁に相当する部分が増えるため (100) 強度が減少すると考えられる。ただ磁壁の状態はどのようなになっているかは解っておらず、今後の課題として残る。

次に 4 K と 12 K について  $0 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$  で測定した (100) 強度を図 4-4 に示す。相対的に 4 K よりも 12 K の強度の方が大きいですが、これはゼロ磁場での結果 (図 4-3) と同様である。図 4-5 には磁場に対して積分強度をプロットした。どちらの温度でも磁場の増加に伴い増加する傾向が見られるが、3 T 以上の磁場では急激に減少する。低磁場側で、磁場にしがたって強度が増加するのは、磁場により磁区が大きくなることを示している。つまり、ゼロ磁場下では結晶内で  $(\downarrow \downarrow \uparrow)$  と  $(\downarrow \uparrow \uparrow)$  の磁区が等しく存在するが、磁場を加えるとより安定な  $(\downarrow \downarrow \uparrow)$  の磁区の割合、サイズが増える。ここで、マクロスコピックな磁化測定の結果と比べる。磁化測定では 10 K 以下で  $1/3$  のプラトーが消失したが、これは磁区の向きを全て  $(\downarrow \downarrow \uparrow)$  とできなかったからである。逆に 10 K 以上では磁場によってほぼシングルドメインになっていると思われる。低温では、上述したフェリ構造を壊す相互作用に加え、 $(\downarrow \uparrow \uparrow)$  方向の磁区 (または強磁性鎖のスピン向き) を反転させる熱エネルギーが足りないために、磁区はそれほど大きくなれないであろう。

3 T 以上での強度の急激な落ち込みは、この磁場以上でフェリ相から強磁性相に転移することに対応しており、磁化測定の結果 (§ 3) と一致する。3 T 以上でも強度がゼロにならないのは、無配向の粉末試料を使って測定しているからである。また、磁化測定の項でも述べたように、磁場によって試料が配向する影響がこの実験にも現れているため、磁区の大きさを議論するような定量的な解析は不可能である。例えば、4 K のデータで 0.0 T と 0.25 T にみられる

強度の大きな飛びなどは，試料が磁場配向していることに起因する．

また，FC と ZFC の顕著な違いも回折強度に現れた（図 4-2）．同じ 4 K，3 T の条件下での測定でも，FC を行った方が，ZFC の場合よりも遥かに強度が大きく，ほぼ 12 K での強度と等しい（12 K では FC と ZFC の差は殆どない）．これも上の議論と同様に，FC の場合，磁区がより成長しているとして説明できる．この FC と ZFC の違いは磁化曲線にも現れる（図 3-3）；例えば 0.3 T ～ 1 T で測定した磁化は ZFC 過程の場合には 10 K 以下で落ち込みむが，FC 過程の場合だとそのような落ち込みは見られない（図 3-2 の挿入図参照）．

配向試料の低温（ $T < 5$  K）の磁化測定にみられた多段のプラトーについて本章の中性子回折と結び付ける説明は今のところない．本実験は無配向の粉末試料を用いており，しかも測定時間の都合上  $2\theta = 6 \sim 9^\circ$  の範囲でしか測定していない．よってフェリ構造とは異なる他の磁気構造の存在の可能性はなお捨てきれない．今後，配向試料または単結晶を用いた詳細な測定が必要である．

## § 5 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ のメスバウアー測定

### § 5.1 本実験の背景

前節までの実験により、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  は 25 K 以下で一次元イジング鎖の反強磁性的な三角格子配列のスピンフラストレーションの結果、フェリ相が出現することを明らかにした [11]. しかし、この研究の初期の段階では、 $\text{CsCoCl}_3$  [17-19] に見られる部分無秩序相の様にフラストレーションが如実に現れた中間相が本物質でも存在するのではないかと考えていた [10]. そこでスピンフラストレーションに起因した電子スピンの速い緩和を期待して [82], 1% の  $^{57}\text{Fe}$  をドーピングした  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  についてメスバウアー測定を行った. この期待は裏切られたが、その代わりにこの系が磁性体中にありながら Fe の電子スピンの各量子準位が観測される (つまり緩和が非常に遅い) という予想とは全く逆の興味深い結果が得られた [12, 13]. すなわち、Fe の電子スピンは「孤立した磁気モーメント」と同様に振る舞っていたのである. 本節では、この結果を述べるとともに、電子スピンの遅い緩和の原因について考察する.

### § 5.2 $\text{Fe}^{3+}$ の電子スピンの量子準位の観測

§ 2.1 で述べたように、本実験では通常の固相反応法とゾルゲル法の 2 通りの手段を用いて  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  を合成した. 粉末 X 線回折測定からはどちらの試料にも不純物の存在が認められなかった. また、磁化曲線やメスバウアースペクトルも試料依存性がなかったことから、ともに良質の試料であると考え

られる（以下では試料を区別せずに議論する）。また、 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  の磁化の磁場または温度変化から、Fe 置換によって転移温度などの  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  本質的な性質には殆ど影響を及ぼさないことを確認した。

図 5-1 に、 $T_c$  以下の 4.2 K, 8 K, 13 K, 20 K で測定したメスバウアー吸収スペクトルを示す。線幅の非常に狭い、きれいなスペクトルが得られた。これらのスペクトルについて、半値幅が 0.3 mm/s のローレンツ型のスペクトルを仮定し、最少二乗法による計算を行った結果、4.2 K のスペクトルは 2 つの内部磁場に対応するサブスペクトルに、8 K, 13 K, 20 K のスペクトルは 3 つの内部磁場に対応するサブスペクトルに分解できた（同図下部の計算値）。ここで、半値幅は 0.30 mm/s に固定しているが、半値幅をフィッティングパラメーターとして計算してもほぼ  $0.30 \pm 0.03$  mm/s 程度の値が得られている。フィッティングによって求められたメスバウアーパラメーターを表 5-1 にまとめた。サブスペクトルの共鳴線の強度比から試料はほぼ無配向であることが確かめられる（注：内部磁場の方向が入射する  $\gamma$  線に対してランダムに分布している粉末試料では、6 本の共鳴線の強度比は 3:2:1:1:2:3 である）。

まず、いずれの成分についても電場勾配の主軸が内部磁場の向きと一致し、 $c$  軸であることが解った。このことは、電場勾配については三方結晶場より、また内部磁場については Co イジングスピンの容易軸（ $c$  軸）から自明である。表 5-1 より異性体シフト  $IS$  と電場四極子分裂  $QS$  ( $=e^2qQ/2$ ) の大きさは、成分 1, 2, 3 によらず  $IS=0.52$  mm/s,  $QS=-1.23$  mm/s とほぼ一定で、かつ温度に依らない。したがって  $^{57}\text{Fe}$  イオンは結晶学的に等価なサイトにドーピングされている、すなわち、八面体サイト (Co1) か三角プリズムサイト (Co2) のどちらかのサイトに選択的にドーピングされていると結論できる（ただし、Fe がどちらのサイト

に入っているのか断定することはできない）。この事実はデータ解析を容易にしたという点では好都合であった。一般に異性体シフトはメスバウアーイオンの価数、スピン状態に依存し、 $^{57}\text{Fe}$  の場合、例えば、高スピン  $\text{Fe}^{3+}$  ( $^6\text{S}$ ) では  $IS=0.2\sim 0.6\text{ mm/s}$ 、高スピン  $\text{Fe}^{2+}$  ( $^5\text{D}$ ) では  $IS=0.7\sim 1.5\text{ mm/s}$  と言われている [58, 59]。本物質の  $IS=0.50\text{ mm/s}$  は、Fe が 3 価の高スピン状態 ( $^6\text{S}$ ) であることを示唆している（このことは後の内部磁場に関する議論で正しいと結論づけられる）。一般に高スピン状態の  $\text{Fe}^{3+}$  の  $d$  電子軌道はまるい（等方的）ため、 $QS$  は小さいが [59]、本物質では  $-1.23\text{ mm/s}$  とかなり大きい。このことを考慮に入れると、Fe は対称性の低い三角プリズム位置 ( $\text{Co}2$ ) にドーピングされている可能性が高い。

図 5-1 のスペクトルの最大の特徴は、各成分の  $H_{\text{hf}}$  の大きさがそれぞれ温度に依存せず一定（成分 1:  $H_{\text{hf}}=510\text{ kOe}$ , 成分 2:  $H_{\text{hf}}=306\text{ kOe}$ , 成分 3:  $H_{\text{hf}}=103\text{ kOe}$ ）であり、その比がほぼ  $5:3:1$  であることである。このことから、成分 1~3 はそれぞれ高スピン  $\text{Fe}^{3+} (^6\text{S})$  の電子の量子準位  $m_z=\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$  に対応していることがわかる（注：ゼロ磁場では、 $m_z$  の正負に関係なく同じスペクトルを与える）。このようなスペクトルは電子スピン - 電子スピン相互作用が非常に小さく、したがって磁気的な緩和が遅い希釈磁性イオン化合物においてのみ観測されうると考えられていた [83-87]。磁性イオン濃度が大きく、しかも長距離磁気秩序を持つ磁性化合物において、 $\text{Fe}^{3+}$  の電子の各量子準位に対応したサブスペクトルが観測されたのは本研究が初めてである。

一般に不対電子スピンに起因した内部磁場  $H_{\text{hf}}$  の存在下において、核スピン  $I$  の超微細ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{hf}}$  は以下の式で表される [59, 83]。

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = S_z \cdot A \cdot I_z = g_N \mu_N H_{\text{hf}} I_z \quad (5-1)$$

ここで  $S_z$  は電子スピノペレーター  $S$  の  $z$  成分,  $A$  は超微細結合定数 (hyperfine coupling constant),  $I_z$  は核スピノペレーター  $I$  の  $z$  成分,  $g_N$  は核の  $g$  因子,  $\mu_N$  は核磁子である. これは不対  $d$  電子が原子内交換相互作用によって, 内殻電子スピン ( $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ) を核位置で分極させることによる, いわゆるフェルミ接触相互作用 (Fermi contact interaction) によって内部磁場が生じることを示す. Fe の場合,  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  を希釈ドーブした  $\text{MgO}$  の ENDOR (electron-nuclear double resonance) 測定より,

$$H_{\text{hf}} = \frac{Am_z}{g_N\mu_N} = 220m_z \text{ kOe} \quad (5-2)$$

の関係が得られている [88]. この関係式は一般に「 $220 \langle m_z \rangle$ 」則 ( $\langle m_z \rangle$  は  $m_z$  の期待値を表す) と呼ばれ, 他の希釈鉄化合物でも成り立つ [59, 83]. 「 $220 \langle m_z \rangle$ 」則は不対  $d$  電子一個当たり 110 kOe の内部磁場を生じることを示している. (しかし, 実際のメスバウアー測定では, 軌道による内部磁場への寄与  $H_o$  や双極子 - 双極子相互作用による寄与  $H_d$  が無視できないことが多く, 高スピン状態の  $\text{Fe}^{3+}$  以外ではこの関係式からかなりずれる. 高スピン状態の  $\text{Fe}^{3+}$  でも後述するように磁気緩和などの影響でこの関係式からずれたり, 温度変化することが多い. 本研究の  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  では, 比例係数は式 5-2 より若干小さいが,

$$H_{\text{hf}} = 204m_z \text{ kOe} \quad (5-3)$$

とほぼ同様の関係が成り立っている. 式 5-3 に定数項がない ( $H_{\text{hf}}=204m_z+A$  で表されるような定数項  $A$  ( $\neq 0$ )がない) ことは, Co からのトランスファー内部磁場の寄与が無視できることを示す. 換言すれば, 上述した不対  $d$  電子によるフェルミ接触相互作用のみが  $H_{\text{hf}}$  を与えている.



また、20 K のスペクトルから明らかなように、 $m_z=\pm 5/2$ ,  $\pm 3/2$  だけでなく  $m_z=\pm 1/2$  に対応する超微細構造が見えるのも特筆すべきことである。図 5-1 のピーク c はほぼ  $m_z=\pm 1/2$  に対応している。また、ピーク強度 b をピーク強度 a またはピーク強度 d と比較することにより、ピーク b は  $m_z=\pm 1/2$  と  $m_z=\pm 3/2$  の足し合わせであることがわかる。 $m_z=\pm 1/2$  (一般には、 $H_{\text{hf}}=110$  kOe) の内部磁場に対応する超微細構造が観測された例は今までに無かった。例えば、 $\text{Fe}^{3+}$  を希釈ドーピングしたコランダムでは、 $m_z=\pm 3/2$  ( $H_{\text{hf}}=330$  kOe) と  $m_z=\pm 5/2$  ( $H_{\text{hf}}=550$  kOe) に対応したスペクトルは観測されているが、 $m_z=\pm 1/2$  ( $H_{\text{hf}}=110$  kOe) に対応したスペクトル位置は理論値と異なる [83, 85, 86]。これは、 $m_z=\pm 1/2$  レベルが他のレベルと混成するためだと考えられている。本研究で、理論と一致したサブスペクトルがはっきりと観測できた理由は、次節で議論するように  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  では  $\text{Fe}^{3+}$  が分子場を感じているためにそれぞれの電子レベルがゼーマン分裂し、結果として混成が起こりにくい状況になっているためである。

### § 5.3 遅い磁気緩和の原因

以下では、磁性イオン濃度が濃い場合と薄い場合の 2 つの極限について考える [84]。まず前者の極限、例えば強磁性金属の Fe, Co や反強磁性絶縁体の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , NiO のように磁性イオン間距離が短く、電子スピン-電子スピン相互作用が非常に大きい磁性化合物では [59, 89]、式 5-2 中の  $m_z$  はその期待値  $\langle m_z \rangle$  で置き換えられる。 $\langle m_z \rangle$  は温度の上昇とともに減少し、長距離磁気秩序が消失するキュリー温度  $T_c$ 、またはワイス温度  $T_N$  でゼロになる。遍歴電子磁性体で



はスピンモーメントの大きさ自身が温度とともに変化（伸び縮み）する [90]. スピンモーメントの大きさが一定の局在スピン磁性体では、核スピンのラーモア歳差運動の周期（メスバウアーの観測時間）に比べ電子スピンの緩和時間が短いために、 $\langle m_z \rangle$  は各量子準位  $m_z$  の熱平均値で表される．すなわちブリルアン関数に従う [59, 83, 84]. このように局在電子系，遍歴電子系いずれの場合でも、 $\langle m_z \rangle$  は温度とともに減少するため、 $H_{\text{hf}}$  は温度変化する．実際の例として鉄のメスバウアースペクトルを図 5-2 に示すが、6 本の共鳴線が温度とともに内側に寄っていき（ $H_{\text{hf}}$  の減少）、 $T_c=770^\circ\text{C}$  で一本になることがわかる [89]. また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の  $H_{\text{hf}}$  の温度変化（図 5-3）は平均場理論から導かれるブリルアン関数（Brillouin function）と良い一致を見せることがわかるだろう [59].

一方、0.08 % の  $\text{Fe}^{3+}$  をドーピングした  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  や 0.3 % ferric acetylacetonate のような希釈磁性化合物では、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの各量子準位  $m_z$  に対応したサブスペクトルが観測可能である [83-86]. この場合、各量子準位に対応した  $H_{\text{hf}}$  は温度変化しないことが特徴である（図 5-4）．このような遅い緩和が観測されるためには、メスバウアーイオンの電子スピン-電子スピン相互作用（交換相互作用）、または電子スピン-格子（フォノン）相互作用による緩和時間が核スピンのラーモア歳差運動の時間に比べ十分に長いことが必要である．格子（フォノン）の寄与は一般に低温では小さい．それに対し、交換相互作用は温度によらず一定で、磁性イオン同志が離れるほど小さくなるので、磁性イオン間の距離が非常に長い希釈磁性体にのみ観測される．磁性イオン間距離とスペクトルの相関を調べた研究によると [87]、その（平均）距離がおおよそ  $10\text{ \AA}$  以下のときには緩和が速く、 $H_{\text{hf}}$  による分裂は消失する．

本物質では、Co が磁性イオンであるため磁性イオン濃度が大きい極限に相当するが、実際に得られたメスバウアースペクトルは逆の薄い極限に対応したものであった。このようなスペクトルが観測できたのは、母体の Co (イジング) スピンと不純物  $\text{Fe}^{3+}$  (ハイゼンベルグ) スピンの性質が大きく異なるためであると考えられる。理論的には、(反)強磁性体中に異種の不純物を入れたときに、不純物スピンのまわりに局在スピン波が生じることが石井らによって計算されている [91-94]。しかし、実際には母体のマグノンバンドのひろがりなどのため電子スピン共鳴などによって観測するのは非常に難しいとされていた。唯一、母体がイジングスピン化合物の場合 (例えば  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{FeCl}_2$ )、不純物スピン共鳴が伊達らによって観測されている [63, 95-97]。彼らの議論によれば、異方性エネルギーの小さい  $\text{Fe}^{3+}$  スピンは、隣接する Co スピンと比較的に弱い交換相互作用を通じて相互作用をしている。一方、強く結合している Co スピンは、イジングスピン、すなわちスピン容易軸 ( $c$  軸) 方向に強い異方性を持ったスピンである。結果として、母体スピン系においてスピン一個を反転させるエネルギーまたはスピクラスターエネルギーは、 $\text{Fe}^{3+}$  スピンのエネルギーに比べ大きくなる。エネルギー保存則より、不純物スピンは母体のマグノンバンドよりもエネルギー的に低く局在 (孤立) した状態にあるとみなせる。つまり、不純物  $\text{Fe}^{3+}$  の電子スピンは長距離秩序を持つ母体スピン系の中にありながらも「孤立した常磁性モーメント」として扱うことができる。後で詳しく議論するように、その「孤立した常磁性モーメント」 ( $S=5/2$ ) の 6 つの電子レベルは周りの Co イオンによって作られる分子場によってゼーマン分裂しているとして記述できる。Fe の電子スピン間だけでなく、Fe の電子スピンと母体である Co の電子スピン間でエネルギーのやりとりが殆どないという意味で、

$\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  は希釈磁性体と同様の状況にあるといえる。

#### § 5.4 スペクトル強度比

次に、各量子準位、 $m_z=\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ , の相対占有率について議論する。

図 5-5 に相対面積強度比  $I(m_z=\pm 5/2)$ ,  $I(m_z=\pm 3/2)$ ,  $I(m_z=\pm 1/2)$  の温度依存性を示す。  $I(m_z=\pm 5/2)$  は温度上昇とともに減少するのに対し、  $I(m_z=\pm 3/2)$  と  $I(m_z=\pm 1/2)$  は増加する。このことは、分子場  $H_{\text{mf}}$  によって  $\text{Fe}^{3+}$  の 6 つの電子準位が分裂し、それぞれの  $m_z$  状態は確率  $p(m_z)=N\exp(-g\mu_B H_{\text{mf}} m_z/k_B T)$  にしたがって占有されていることを意味している。ここで、 $N$  は規格化定数、 $k_B$  はボルツマン定数である。分子場は、Fe スピンとその周りの Co スピンの間の鎖内交換相互作用、鎖間交換相互作用、双極子相互作用に由来している。図 5-5 の挿入部分に鉄の電子の  $m_z$  準位のゼーマン分裂の  $H_{\text{mf}}$  依存性を示す。ここで、鉄電子の  $g$  因子は 2 と仮定した。またゼロ磁場（ここでの磁場は分子場を含む意味で使っている）でも、6 重項 ( ${}^6S$ ) の鉄イオンが結晶場の効果で 3 つのクラマース 2 重項に分裂するが、本物質ではその分裂の大きさは分子場の影響に比べて非常に小さいので無視できる（例えば Fe を希釈置換したコランダム結晶場による分裂はせいぜい  $1\text{ cm}^{-1}$  である [83, 86]）。種々の値の  $H_{\text{mf}}$  について、 $|m_z|$  レベルの占有率を温度の関数として計算した。 $H_{\text{mf}}=70\text{ kOe}$ ,  $100\text{ kOe}$ ,  $130\text{ kOe}$  としたときの計算結果（図 5-5）からわかるように、 $H_{\text{mf}}=100\text{ kOe}$  のときが最も実験値と合う。このときのゼーマン分裂  $g\mu_B H_{\text{mf}}$  は  $9.4\text{ cm}^{-1}$  である。図 5-6 に  $H_{\text{mf}}=100\text{ kOe}$  のときの各  $m_z$  レベルの占有率の温度依存性の計算結果を示す。例えば、 $20\text{ K}$  では  $m_z=-5/2, -3/2, \dots, +3/2, +1/2$  の占有率はそれぞれ 0.52, 0.26, 0.09,

0.07, 0.04, 0.02 であるが、高温では上の 3 レベルの占有率も無視できないことがわかる。希釈鉄化合物に対する外部磁場中メスバウアー測定より、占有率がボルツマン因子に従うという報告があるが [86],  $m_z = -5/2, -3/2$  の 2 レベルしか考慮されていない。また、占有率の温度変化は調べられておらず曖昧さが残る。

このように 100 kOe の分子場で強度変化を説明できたが、このことは逆に 10 K 以下で（フェリ相からの）相転移が‘ない’（§ 4 を参照のこと）という間接的な証拠ともいえる。しかし、もし相転移があるとしても、それは各成分の強度比にしか現れないので、分子場に劇的な変化がない限り相転移の有無を判断するのは非常に難しいと思われる。

## § 5.5 緩和時間の温度依存性

$T_c$  以上である  $30\text{ K} \leq T \leq 293\text{ K}$  の温度範囲で測定したメスバウアースペクトルの温度変化を図 5-7 に示す。常磁性領域である 30 K と 34 K でもなお  $\text{Fe}^{3+}$  の量子準位に由来する超微細構造が見える。しかし、これらは電子スピンの緩和によってかなりブロードになる。更に温度を上昇すると、観測されたスペクトルはよりブロードになる。これは緩和率が温度上昇にともない大きくなることを示す。緩和が速い極限では  $QS$  による強度の等しい 2 つの分裂が見られるが、室温でもなおスペクトルに非対称性が残っている。このことは、室温においても  $\text{Fe}$  の電子スピンの緩和が遅く、メスバウアー法の時間スケールの範疇にあることを示している。不純物スピン効果の研究でこのように緩和の温度依存性が調べられたのは本研究が初めてである。

四重極相互作用の存在下での  $H_{\text{hf}}$  のゆらぎの時間を見積もるために, Blume と Tjon によって定式化された以下のハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{hf}}$  を用いた [60, 61].

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = g_N \mu_N h I_z f(t) \quad (5-4)$$

ここで  $f(t)$  は +1 か -1 のいずれかの値をとり, 符号を変える確率は  $W$  である. 内部磁場が  $h \leftrightarrow -h$  と揺らぐ様子は,  $hf(t)$  によって表される (つまり,  $W$  が大きいほど内部磁場は速く揺らぐ). 30 K と 34 K のスペクトルについては,  $h_1=510$  kOe,  $h_2=307$  kOe,  $h_3=103$  kOe の内部磁場に対応した成分がそれぞれ独立に緩和し, かつその緩和時間  $\tau$  は  $h_1 \sim h_3$  によらず同じであると仮定した. 現実には,  $m_z = -5/2 \leftrightarrow -3/2$  や  $m_z = -3/2 \leftrightarrow -1/2$  のような  $\Delta m_z = \pm 1$  に対応する遷移が支配的で,  $m_z = \pm 5/2$  間や  $m_z = \pm 3/2$  間の直接遷移は殆ど起こらないので, このモデルは正しくない. しかし, おおよその緩和時間を求めるにはこの仮定で十分である. 各  $|m_z|$  状態の占有率は, 低温で求められた分子場  $H_{\text{mf}}=100$  kOe がこの温度でも変わらないと仮定して計算した. 交換相互作用は一般に温度に依存しないので  $H_{\text{mf}}=100$  kOe とするこの仮定は妥当であろう. また,  $IS$  と  $QS$  は低温で求められた値  $IS=0.51$  mm/s,  $QS=-1.23$  mm/s をそれぞれ定数として使った. 40 K 以上については  $h=510$  kOe の一成分のみを使った.

フィッティングの結果はそれぞれ図 5-7 の実線で示してある. 293 K での  $IS$  は 0.45 mm/s であり, より低温部分の  $IS=0.50 \sim 0.51$  mm/s よりも小さい. これは, 相対論による二次ドップラーシフトに起因する [58, 59]. 緩和時間とその逆数の緩和率の温度依存性を図 5-8 に示す. 温度の上昇とともに緩和時間が指数関数的に減少していることがわかる. 前述したように, スピン-格子緩和は温度とともに増加するので, 高温での緩和機構の一つであろう. しかし, ここで注目すべきは  $^{57}\text{Fe}$  を希釈置換したコランダムの場合では, 良く分解された超微

細構造が観測 78 K でもなお観測されていることである [85]. したがって, 本物質では, スピン-格子緩和のみならず一次元イジングスピン強磁性鎖のダイナミクスが緩和に影響を与えていると考えられる. 残念ながら, 本研究のような磁性体中の不純物スピンの緩和に関する理論的な研究は現在まで皆無である. 今後, この分野の研究の発展が望まれる.



## § 6 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$ の ESR 測定

### § 6.1 本実験の背景

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー測定 (§ 5) によって,  $\text{Fe}^{3+}$  電子スピンの磁性体中にありながら「孤立した磁気モーメント」として振る舞っていることが明らかとなった. これはメスバウアー分光では初めての観測であるが, 同様の現象は ESR ( $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中の  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2$  中の  $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$ ) によって観測されている (図 6-1, [95-97]). このことは逆に言えば, 本物質  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  においても ESR による不純物共鳴が可能であることを意味している. 以下では, この予測のもとで行った ESR 測定について述べる.

### § 6.2 結果と考察

1.7 K で測定した典型的な ESR スペクトルを図 6-2 に示す. ここで磁場は  $c$  軸に平行である. この図では昇磁場過程のみ示したが, 降磁場過程では共鳴点の位置が若干ずれるものもあり (これは磁化曲線のヒステリシスと関連していると思われる) 単純ではないので, 以下では昇磁場過程の共鳴についてのみ取り扱うことにする. 観測された共鳴点を周波数 vs. 磁場プロットしたのが図 6-3 であるが, これは予想通り  $\text{Fe}^{3+}$  の電子が局在していることを示す. 図 6-4 は図 6-3 を拡大したものである. 低磁場側のフェリ相に対応したブランチ (FR, ○) と高磁場側の強磁性相に対応したブランチ (F, ●) が観測された. また,



それ以外にフェリ相と強磁性相の間に1本のブランチ (△) が見える. 図 6-1 と比較してみると,  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中の  $\text{Mn}^{2+}$  の場合 ((c)) と良く似ていることがわかる.

$\text{Fe}^{3+}$  の電子スピン  $S$  の有効スピンハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は, 外部磁場  $H_0$  の存在下では,

$$\mathcal{H} = g\mu_B(H_0 + H_{\text{mf}})S + DS_z^2 \quad (6-1)$$

と表される. ここで,  $H_{\text{mf}}$  は Fe と Co 電子スピンの間の交換相互作用と双極子相互作用に起因する分子場を,  $D$  は一イオン異方性エネルギーを表す. ブランチ FR, ブランチ F をそれぞれ上式を使って計算した (図 6-3, 6-4 の実線).

まず,  $\nu$  vs.  $H$  の傾きから, 有効  $g$  因子を求めることができるが双方のブランチで 2.0 であった.  $g=2.0$  は, 高スピン状態の  $\text{Fe}^{3+}$  の電子軌道が丸いことに対応している. また, ブランチ FR と F はそれぞれ間隔は等しいの複数本の共鳴線を持つが, その間隔から  $D$  の絶対値を決定することができる. ブランチ FR, F でそれぞれ  $|D_{\text{FR}}|=19.7 \text{ GHz}$  ( $=0.66 \text{ cm}^{-1}$ ),  $|D_{\text{F}}|=26.1 \text{ GHz}$  ( $=0.87 \text{ cm}^{-1}$ ). この値は,  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  $D=-0.13 \text{ cm}^{-1}$  よりもかなり大きい.

理論的には各ブランチで 5 本の共鳴線が観測されるはずであるが, 実際にはブランチ FR では 4 本 (FR1~4), ブランチ F では 3 本 (F1~3) しか観測されていない. 残りの共鳴線はスペクトルの強度比から推察して図 6-3 のようにつけた: 図 6-2 をみればわかるように, ブランチ FR (○) では FR1 → FR4 にしたがって, またブランチ F (●) では F1 → F3 にしたがって共鳴強度は減少する. 1.7 K という低温では占有率の順に強度が小さくなると予想されることから,  $m_z=\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ ,  $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$ ,  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$  の遷移は, それぞれ, FR1, FR2, ..., FR5 (F1, F2, ..., F5) に対応すると考

えた。

上の仮定（残り共鳴線の位置）を認めれば、 $D_{FR}=19.7\text{ GHz} (>0)$ ， $D_F=-26.1\text{ GHz} (<0)$  が導かれる。特徴は、 $D$  の絶対値が大きいこと、また符号が FR と F で変わることである。このことは結晶場のみでは説明できず、ジャロシンスキー-守谷相互作用のような交換相互作用を考慮しなければならないだろう。

$D=0$  としたとき（つまり  $m_z=\pm 1/2$  間の遷移）のゼロ磁場での共鳴周波数は、 $\nu_{FR}=358.5\text{ GHz} (=128.0\text{ kOe})$ ， $\nu_F=53.2\text{ GHz} (=19.0\text{ kOe})$  である。 $\nu_{FR}=128.0\text{ kOe}$  は、メスバウアー測定から得られた  $100\text{ kOe}$  と comparable な値である。ここで、鎖内の Co からの分子場を  $H_0$ ，鎖間の Co からの分子場を  $H_1$  とすると、不純物 Fe 電子スピン配列のモデルは図 6-5 のように表され、共鳴条件式は、

$$\omega/\gamma = 2 H_0 \pm H_{ex} \quad (\text{FRa})$$

$$\omega/\gamma = 2 H_0 + 6 H_1 \pm H_{ex} \quad (\text{FRb}) \quad (6-2)$$

$$\omega/\gamma = 2 H_0 - 6 H_1 + H_{ex} \quad (\text{F})$$

と表される。 $H_{ex}$  は外部磁場である。式中の符号は（§3での議論より） $H_0$ ， $H_1$  がそれぞれ強磁性的（ $J_0>0$ ），反強磁性的（ $J_1<0$ ）になるようにとってある。 $\text{FeCl}_2$  などでは双極子磁場の項はかなり大きいので [96, 97]，本来はこの項を取り込まなければならないが、ここでは双極子磁場を無視してする。また、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  では鎖が  $c$  軸方向にずれているので、 $H_1$  の定義は厳密ではない。式 6-2 が示すように、フェリ相では FRa，FRb の二つの共鳴がみられるはずであるが実際には一つしか観測されていない。もし、観測されているブランチ FR が FRa だとすると、上で得られた  $\nu$  値を代入して、

$$H_0 = 64.0\text{ kOe}, H_1 = 18.2\text{ kOe} \quad (\text{FRa}) \quad (6-3)$$

が得られる。このとき、残りの共鳴 (FRb) の  $\nu = 664.2 \text{ GHz} (=237.2 \text{ kOe})$  である。ブランチ FR が FRb だと仮定すると、

$$H_0 = 36.8 \text{ kOe}, H_1 = 9.1 \text{ kOe} \quad (\text{FRb}) \quad (6-4)$$

が得られる。このとき、残りの共鳴 (FRa) の  $\nu = 205.0 \text{ GHz} (=73.2 \text{ kOe})$  が得られる。

この不純物共鳴については現在詳細な解析の途中であり、 $D$  の符号やブランチ  $\Delta$  などの問題点がまだまだ沢山残っている。しかし、この共鳴が  $\text{FeCl}_2$  中の  $\text{Mn}^{2+}$  などの ESR と同様の共鳴であること、すなわち、イジングスピン系の中に入ったハイゼンベルグスピンが「孤立した磁気モーメント」として振る舞っていることを示しているは明らかであり、前章のメスバウアー効果の結果の検証になっているので意義深い。

では、メスバウアー効果が発見されてから今年で 40 年経っているのに、なぜこのような観測が今までされていなかったであろうか (ESR で不純物共鳴が初めて観測されたのは 1960 年代)。それは、 $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (高スピン状態) として置換できるイジング磁性体が多かったからにほかならない。代表的なイジング磁性体、 $\text{CsCoCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2$  などはいずれも  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  として置換されるためにメスバウアー効果での遅い緩和観測は不可能であった。

## § 7 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x})\text{O}_6$ 系 (B=Ir, Ru)

### § 7.1 構造

前章までは、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁性について議論した。本章では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の興味深い磁性に刺激され、Co をベースとする  $\text{A}'_3\text{ABO}_6$  型化合物の新物質探索の結果、発見した  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ 、 $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$ 、およびこれらと  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  との間の固溶系 ( $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x})\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x})\text{O}_6$ ) の構造と磁性について述べる [14]。

図 7-1 の最上部に  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  の粉末 X 線回折パターンを示す。このデータについて以下の二つの空間群を仮定したリートベルト解析 [99] により、構造パラメータの精密化を試みた。一つは  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  と同じ三方晶系の  $R\bar{3}c$  で、もう一つはこれと近い構造を持つ  $\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$  [49] の単斜晶系の  $C2/c$  である。リートベルト解析では  $15^\circ$  から  $80^\circ$  のデータを用い、最小二乗法で求めた格子定数を初期値とし、Co イオンと Ir イオンはそれぞれ A サイトと B サイトを占有する（すなわち一次元鎖が  $\text{CoO}_6$  三角プリズムと  $\text{IrO}_6$  八面体によって形成されている）と仮定した。また、酸素欠損はないと仮定した。TGA による分析の結果、酸素欠損量  $\delta$  は  $0.00 \sim 0.06$  であることが見積もられている。まず后者の空間群  $C2/c$  で精密化する試みは常に発散し失敗に終わった。一方、前者の空間群  $R\bar{3}c$  を用いたリートベルト計算はすぐに収束し、格子定数  $a=9.1811 \text{ \AA}$ 、 $c=10.8232 \text{ \AA}$  (hexagonal での表式) が得られたが、信頼度を表す  $R_{\text{wp}}$  値と  $R_p$  値は、それぞれ最も良くても  $14.5\%$ 、 $12.3\%$  だった ( $R_{\text{wp}}$  値、 $R_p$  値は原子位置、占有率などが正しく与えられているかどうか示す目安で、一般にそれぞれ  $5\%$

以上だと信頼度は低いとされる)． $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  の面間隔  $d$  と強度比  $I$  の計算値と実測値を表 7-1 に示す．強度比の差が比較的大きい理由として，試料の配向性の問題がある．板状，針状の結晶の場合，多かれ少なかれ選択配向が避けられない問題であるが，低次元物質である本物質でもそのような晶相をとる可能性が高く，結果としてリートベルト計算の収束性を悪くしていると考えられる．また，Ir は  $\text{IrO}_3$  として蒸発しやすいので，合成段階で定比からずれている可能性もある．しかし，後で議論するように  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_6$  の格子定数が系統的に変化していることから，Ir の欠損はあったとしてもわずかであると考えられる．

図 7-1 に  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_6$  固溶系の粉末 X 線回折パターンを幾つか示すが， $x$  の全範囲 ( $0 \leq x \leq 1$ ) にわたって単相試料が得られていることがわかる．最少二乗法によって求めた格子定数の組成依存性を図 7-2 の上段に示す． $a$  軸も  $c$  軸も  $x$  とともに減少していることがわかる．B サイトで，Ir と Co が規則的に配列していることを示す X 線回折ピークがないことから，これらは B サイト上でランダムに分布しているものと考えられる．

次に， $\text{Ca}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_6$  の代表的な X 線回折パターンを図 7-3 に示すが，Ir の固溶系と同様，Ru の固溶系も合成されていることがわかる．ただし， $x \geq 0.1$  の試料では不純物にあたるピークは認められなかったが， $x=0$  ( $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$ ) の試料にはごく少量の不純物  $\text{CaRuO}_3$  の混在 (図 7-3 の \*) が認められた． $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$  についても構造パラメーターを精密化するためにリートベルト解析を行った．ここでも Co と Ru がそれぞれ A サイトと B サイトを占有すると仮定し， $R\bar{3}c$  と  $C2/c$  の二つの空間群について解析した．結果は  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  の場合と同様であり， $R\bar{3}c$  のみ収束し， $R_{wp}=15.5\%$ ， $R_p=17.5\%$ ，格子定数  $a=9.1921\text{ \AA}$ ， $c=10.7784\text{ \AA}$  を与えた (hexagonal 表式)． $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$  の面間隔  $d$  と強度比  $I$

の計算値と実測値を表 7-2 に示す．また， $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  固溶系 ( $0 \leq x \leq 1$ ) の格子定数の組成依存性を図 7-2 の下段に示す． $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  固溶系と同様， $a$  軸と  $c$  軸は  $x$  にしたがって縮む傾向があることがわかる．

## § 7.2 磁性

本節では， $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  ( $\text{B}=\text{Ir}, \text{Ru}$ ) の磁性について議論する． $\text{Co}$ ， $\text{Ir}$ ， $\text{Ru}$  は磁性イオンと考えられるので， $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$ ， $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$  はそれぞれ異種スピンの交互に連なった一次元磁性鎖 ( $\text{Ir}-\text{Co}$  鎖， $\text{Ru}-\text{Co}$  鎖) を持つと考えられ，興味深い性質が現れれることが期待される．

まずはじめに，SQUID を用いて測定した粉末試料  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  の直流磁化率 ( $=M/H$ ) の温度変化の様子を図 7-4 に示す．0.3 T，1.0 T，5.0 T の磁場で測定した．200 K 以上の温度では磁化率はキュリーワイス則に従い， $P_{\text{eff}}=5.49 \mu_{\text{B}}/\text{f.u}$  と  $\theta=40.4$  K が得られた．ワイス温度が正であることから， $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の場合と同様に鎖内相互作用が強磁性的であると思われる．150 K 以下では磁化率のキュリーワイス則から正の方向への逸脱が顕著になる．80 K 以下では  $M/H$  に  $H$  依存性が見えはじめる．更に低温に下げると，最も顕著な特徴が現れる：すなわち，ZFC 過程の試料では， $T_c=32$  K で磁化の急激な減少が見られる．25 K 以下では  $M/H$  は  $0.02 \text{ emu/mol}$  の一定値をとるが，これは磁場の大きさにはほぼ依らない．FC 過程と ZFC 過程の違い（不可逆性）は  $T_c$  以下において現れる．FC 過程の磁化は，ZFC 過程の磁化に見られたような  $T_c$  以下での急激に減少しない．

$M/H$  の急激な落ち込みは，高スピン - 低スピン転移や，価数転移，あるいは



$T_c$  以下でスピン一重項状態を連想させるが、FC 過程での振る舞いから、基底状態は反強磁性状態であると推察できる。すなわち  $T_c$  以下で強磁性鎖が三角格子上で反強磁性的にオーダーしていると考えられる。FC 過程では反強磁性配列であるがスピンの僅かに傾く（キャント）ことにより磁化が増加しているとして説明できる。具体的な磁気構造を明らかにするには、今後中性子回折測定などが必要であるが、現時点では図 1-1 (d) に示すような 2 副格子構造ではないかと予想している。鎖内相互作用が強磁性的な場合は反強磁性的な場合と異なり、双極子双極子相互作用が無視できず 2 副格子構造が安定になるという理論計算もある [17, 23]。

関連物質である  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  の磁化が  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  と同様の温度依存性を示すことが、Nguyen らによって報告されている [35]。彼らは、 $T_c=21$  K 以下に見られる磁化の急激な減少は基底状態がスピン一重項状態であることを示唆するとしているが、それならば、FC 過程と ZFC 過程で磁化率の振る舞いに違いは見られないはずである（彼らは、ZFC 過程のみしか測定していない）。そこで筆者らは、 $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  の磁化率の振る舞いに FC 過程と ZFC 過程の違いが現れないか調べた。その結果を図 7-5 に示すが、 $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  と同じような FC - ZFC 依存性があることが明らかとなった。従って、 $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  と  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  は同様の反強磁性磁気秩序状態であると考えられる。ただし、Nguyen らは粉末試料の  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  について 4 K ( $<T_c$ ) において中性子回折測定を行っているが、磁気反射は観測されていない。今後の検証（例えば単結晶を用いた中性子回折測定）が必要であらう。

Ir をベースとした  $\text{A}'_3\text{ABO}_6$  型化合物は、上記の 2 物質以外に  $\text{Sr}_3\text{CaIrO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{CdIrO}_6$  など多くの化合物の報告があるが [27, 29, 32, 34-38, 40,



42, 44, 48, 49], このように複雑な磁氣的振る舞いを示す例はこの 2 つを除いて他にない。現時点では、上記 2 物質と他の物質群の性質が異なる理由について説明することはできない。

次に 0.3 T で測定した  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  磁化率の温度依存性を  $x \leq 0.5$  については図 7-6 に  $x > 0.5$  については図 7-7 にそれぞれ示した。高温領域の磁化率は  $x$  の全域に渡ってキュリーワイス則に従ったフィッティングに成功した。図 7-8 に  $x$  に対する  $\theta$  と  $P_{\text{eff}}$  の変化を示す。 $x$  が増加するに従い  $\theta$  は  $x < 0.7$  までは増加し、それ以上では増加する傾向にある。一方、 $P_{\text{eff}}$  は  $x$  の対して単調増加する。 $x \leq 0.5$  の試料については定比の  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  ( $x=0$ ) で見られたような  $M/H$  の急激な減少が観測された (ZFC 過程)。ここで顕著な特徴は、 $T_c$  が殆ど組成変化しないことである； $x=0.5$  の試料でさえ、 $T_c=28$  K であり、これは  $x=0$  の場合に比べ 4 K 低いに過ぎない。 $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  に関しては  $70 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$  の温度領域でキュリーワイス則からの逸脱が見られたが、 $x=0.2, 0.3, 0.5$  の試料についてはそのような異常はみられない。 $x > 0.5$  の試料については、上に見られたような  $M/H$  の急激な減少は消失する。 $T_c$  の消失は  $\theta$  が  $x$  に伴い減少していることに対応していると考えられる。つまり、鎖内の強磁性的相互作用が小さくなるにしたがい鎖間の反強磁性的相互作用も弱くなり、反強磁性長距離秩序を示さなくなったと思われる。 $x > 0.5$  では 10 K 付近にブロードな極大がみられる。FC 過程と ZFC 過程の違いも見られる。 $x=0.97$  と  $x=1.0$  の試料については 25 K 付近で磁化が急激に増加する。これは  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の章で述べたように常磁性状態からフェリ秩序状態への磁気相転移である。

Ru ベースの固溶体  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  の磁性は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体のそれとは明らかに異なる。図 7-9 に  $H=0.5$  T で測定した  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  の磁化率の温

度依存性を示す。150 K 以上の温度でキュリーワイス則に従う。図 7-7 に最小二乗法によるフィッティングによって求められた  $\theta$  と  $P_{\text{eff}}$  を  $x$  についてプロットした。 $P_{\text{eff}}$  は Ir 系と同様  $x$  にしたがって増加する。一方、 $\theta$  は Ir 系と異なり  $x=0$  のとき負の値 ( $\theta = -70$  K) であり、鎖内が反強磁性的であることを示唆している。 $x$  の増加にともない  $\theta$  は直線的に増加する。 $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$  の試料の磁化率には低温で鋭いカブスが見られる。これはこの温度  $T_N$  以下で（通常の）反強磁性オーダーを示唆している。 $T_N$  は  $x$  とともに減少していることがわかる： $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$  に対し、 $T_N$  はそれぞれ 55 K, 50 K, 36 K, 34 K である。このことは、 $\theta$  が  $x$  とともに減少していることと対応していると考えられる。 $x>0.7$  の試料はすべて 10 K 付近にブロードな極大が存在するが、これは Ir 系と共通の特徴である。

Co と Ir, Ru の電子状態はいったいどのようになっているのであろうか。まず、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  では Co は 2 サイトとも 3 価であるという結果が得られたが（これは § 3 で議論した）、 $\text{Ca}_3\text{CoBO}_6$  ( $\text{B}=\text{Ir}, \text{Ru}$ ) では、おそらく Co は 2 価で Ir, Ru は 4 価であると考えられる。その中間での固溶体では Co は混合原子価状態になっているものと思われる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  の磁性はともに  $x$  にしたがって系統的に変化することから、ある組成で急激に Co の価数に変化を生ずることはないように思える。最後に問題点を指摘する。上に述べた磁化率の測定では、粉末試料を用いて測定したが、この化合物群は磁気異方性が大きいと思われるので（現に前章まで議論した  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  は Ising 的である）、それぞれの固溶体の性質を定性的に理解することは可能だが、定量的に議論すること（例えば、 $P_{\text{eff}}$  から Co と Ir (Ru) のスピンの大きさを求めるなど）はできない。今後、配向試料、または単結晶を用いた測定が望まれる。本物質は、

異種スピンの交互に連なった一次元磁性鎖を持ち、新しい物理を提供すると期待される。理論、実験両面からこの研究が発展することを期待する。

## § 8 結び

本研究では，一次元鎖を有するコバルト酸化物 ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  ( $\text{B}=\text{Ir}, \text{Ru}$ )) を合成し，その磁性を検討した．その結果，以下のことが明らかとなった．

### $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

(1) 鎖内相互作用は強磁性的なのに対し，鎖間相互作用は反強磁性的である．

その結果，25 K 以下でイジングスピンの三角格子に特徴的なフェリ構造をとる．

(2) Co は 2 サイトあるが，ともに 3 価である．八面体サイトの Co1 は低スピン状態で非磁性である．三角プリズムサイトの Co2 は高スピン状態であり，fictitious spin  $S'=1$  ( $g\sim 4$ ) のイジングスピンにより，磁化測定の結果がよく記述できる．

(3) 低温 ( $T < 10$  K) ではフェリ相を壊そうとする相互作用のためにフェリ相の磁区は小さくなる．

(4)  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  のメスバウアー測定によって，高スピン状態の  $\text{Fe}^{3+}$  の  $m_z$  成分 ( $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ ) に対応したサブスペクトルを磁性体では初めて観測することに成功した．

(5) Fe が Co から受ける分子場は 100 kOe である．また， $T_c$  以上の電子スピンの緩和は温度とともに指数関数的に速くなる．

- (6) (4) で見られた電子スピンの遅い緩和は、母体 Co (Ising) スピンと不純物 Fe (Heisenberg) スピンの性質の違いによる。また、ESR によってもメスバウアーと同様の現象を確認した。



- (1) 通常の固相反応法により、新しい  $\text{A}'_3\text{ABO}_6$  型化合物、 $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  (B=Ir, Ru;  $0 \leq x \leq 1$ ) の合成に成功した。
- (2)  $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$  は通常の反強磁性的であるが、 $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  は、40 K 付近で磁化の急激な現象が見られる。

本研究の本来の目的は低次元コバルト酸化物の磁性を明らかにすることであったが、その中でメスバウアー分光がイジングスピンの不純物効果を測定する非常に有効な手段であることがわかった。今後、様々な物質に応用され、この分野が発展していくことを期待して、この論文の終わりとしたい。

## References

- 1) T. Watanabe and T. Haseda: J. Chem. Phys. **29** (1958) 1429.
- 2) 例えば, 「高温超伝導」 「高温超伝導 [2]」 (福山秀敏編) パリティ別冊  
シリーズ No. 4, 6 丸善.
- 3) 「一次元電気伝導体」 (鹿児島誠一著) 裳華房.
- 4) M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: Phys. Rev. Letts. **70** (1993) 3651.
- 5) M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1178.
- 6) 例えば, 「Haldane Gap - スピン系におけるマクロな量子現象 - 」 (勝又絃  
一, 田崎晴明編) 物理学論文選集シリーズ VIII 日本物理学会.
- 7) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka: Phys. Rev. Letts. **73**  
(1994) 3463.
- 8) T. M. Rice, S. Gopalan and M. Sigrist: Europhys. Lett. **23** (1993) 445.
- 9) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita: J.  
Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2764.
- 10) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura and T. Goto: J. Phys.  
Soc. Jpn **66** (1997) 1607.
- 11) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura  
and T. Goto: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997).
- 12) H. Kageyama, S. Kawasaki, K. Mibu, M. Takano, K. Yoshimura and K. Kosuge:  
Phys. Rev. Letts. **79** (1997) 3258.
- 13) 陰山洋, 吉村一良, 小菅皓二: 固体物理「トピックス」 Vol. **32** (1997) 993.

- 14) H. Kageyama, K. Yoshimura and K. Kosuge: to be published in J. Solid State Chem.
- 15) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Xu Xun and S. Kawano: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998).
- 16) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Nojiri, K. Owari and M. Motokawa: in preparation.
- 17) 「三角格子上の物理」 (長谷田泰一郎, 目片守) 物理学最前線 **26** 共立出版.
- 18) 「話題特集 “三角格子反強磁性体の相転移と秩序相”」日本物理学会誌 第**41**巻 第12号 (1986) (目片守, 平川金四郎, 後藤恒昭, 宮下精二編) .
- 19) 目片守, 足立公夫: 固体物理「解説」 Vol. **17** No. 9 (1982) 491.
- 20) G. H. Wannier: Phys. Rev. **79** (1950) 357.
- 21) 例えば, 「磁性」 (金森順次郎) 培風館.
- 22) N. Achiwa: J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 561.
- 23) M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 76.
- 24) J. Villain: Physica. **79B** (1975) 1.
- 25) G. Bergerhoff and O. Schmitz-Dumott: Z. Anorg. Allg. Chem. **284** (1956) 10, 'K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>' 以下 50) まで物質名も記す.
- 26) J. R. Randall and L. Katz: Acta Crystallogr. **12** (1959) 519, 'Sr<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub>'
- 27) R. F. Sarkozy, C. W. Mooeller and B. L. Chamberland: J. Solid. State Chem. **9** (1974) 242, 'Ca<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>'
- 28) I. S. Shaplygin and V. B. Lazarev: Mater. Res. Bull. **10** (1975) 903, 'Ca<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub>'
- 29) A. V. Powell, P. D. Battle and J. G. Gore: Acta Crystallogr. C **49** (1989) 189,



'Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>'

- 30) A. P. Wilkinson and A. K. Cheetham: *Acta Crystallogr. C* **45** (1989) 1672,

'Ba<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub>'

- 31) A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunzman and A. Kvik: *Eur. J. Solid State Chem.* **28** (1991) 453, 'Sr<sub>3</sub>CuPtO<sub>6</sub>'

- 32) A. Tomaszewska and H. Müller-Buschbaum: *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **619** (1993) 534, 'Ca<sub>3</sub>CuIrO<sub>6</sub>'

- 33) A. Tomaszewska and H. Müller-Buschbaum: *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **617** (1992) 23, 'Ca<sub>3.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>PtO<sub>6</sub>'

- 34) S. Frenzen and H. Müller-Buschbaum: *Z. Naturforsch.* **51b** (1996) 225, 'Sr<sub>3</sub>NaIrO<sub>6</sub>'

- 35) T. N. Nguyen and H.-C. zur Loye: *J. Solid State Chem.* **117** (1995) 300, 'Sr<sub>3</sub>MIrO<sub>6</sub> (M=Ni, Cu, Zn)'

- 36) N. Segal, J. F. Vente, T. S. Bush and P. D. Battle: *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 395, 'Sr<sub>4-x</sub>M<sub>x</sub>IrO<sub>6</sub> (M=Ca, Zn, Cd, Li, Na)'

- 37) M. Neubacher and H. Müller-Buschbaum: *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **607** (1992) 124, 'Sr<sub>3</sub>CuIrO<sub>6</sub>'

- 38) C. Lampe-Önnerud and H.-C. zur Loye: *Inorg. Chem.* **35** (1996) 2155, 'Sr<sub>3</sub>ZnIrO<sub>6</sub>'

- 39) T. N. Nguyen, D. M. Giaquinta and H.-C. zur Loye: *Chem. Mater* **6** (1994) 1642, 'Sr<sub>3</sub>NiPtO<sub>6</sub>, Sr<sub>3</sub>CuPtO<sub>6</sub>'

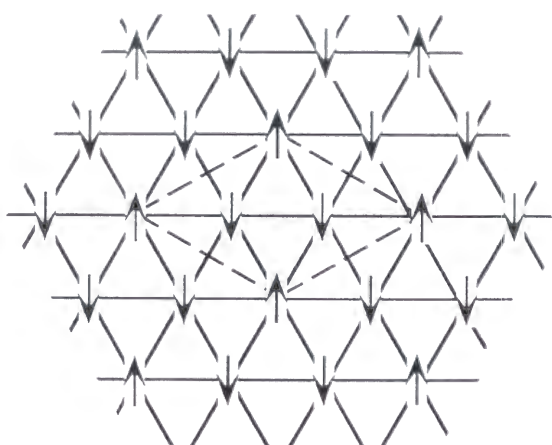
- 40) T. N. Nguyen, P. A. Lee and H.-C. zur Loye: *Science* **271** (1996) 4989, 'Sr<sub>3</sub>CuPt<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>6</sub>'

- 41) M. James and J. P. Attfield: J. Mater. Chem. **4** (1994) 575, 'Sr<sub>3</sub>NiYbO<sub>6</sub>'
- 42) S. Frenzen and H. Müller-Buschbaum: Z. Naturforsch. **51b** (1996) 1204,  
'Ba<sub>3</sub>NaIrO<sub>6</sub>, Ba<sub>3</sub>NaRuO<sub>6</sub>'
- 43) S. Frenzen and H. Müller-Buschbaum: Z. Naturforsch. **50b** (1995) 581,  
'Sr<sub>3</sub>NaRuO<sub>6</sub>'
- 44) P. Núñez, S. Trail and H.-C. zur Loye: J. Solid State Chem. **130** (1997) 35,  
'Sr<sub>3</sub>MgMO<sub>6</sub> (Pt, Ir, Rh)'
- 45) G. V. Vajenine, R. Hoffmann, H.-C. zur Loye: Chem. Phys. **204** (1996) 469,  
'Sr<sub>3</sub>ABO<sub>6</sub> (A=Co, Ni; B=Pt, Ir)'
- 46) J. L. Hodeau, H. Y. Tu, P. Bordet, T. Fournier, P. Strobel, M. Marezio and G. V. Chandrashekar: Acta Crystallogr. **B48** (1992) 1, 'Sr<sub>3</sub>CuPtO<sub>6</sub>'
- 47) J. Darriet, F. Grasset and P. D. Battle: Mater. Res. Bull. **32** (1997) 139,  
'A<sub>3</sub>A'RuO<sub>6</sub> (A=Ca, Sr; A'=Li, Na)'
- 48) 古崎昭: 固体物理「トピックス」Vol. **30** No. 5 (1995) 449, 'Sr<sub>3</sub>CuPt<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>6</sub>'
- 49) C. Lampe-Önnerud, M. Sigrist and H.-C. zur Loye: Inorg. J. Solid. State Chem. **127** (1996) 25, 'Sr<sub>3</sub>ZnIrO<sub>6</sub>'
- 50) H. Fjellvåg, E. Guldbrandsen, S. Aasland, A. Olsen and B. C. Hauback: J. Solid State Chem. **124** (1996) 190, 'Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>'
- 51) N. E. Base and M. O'Keeffe: Acta Crystallogr. Sect B **47** (1991) 192.
- 52) 「無機ファイン材料の化学」(中西典彦, 坂東尚周編) 三共出版.
- 53) E. Wocrmann and A. Muan: J. Inorg. Nucl. Chem. **32** (1970) 1457.
- 54) 「X線結晶解析」(桜井敏雄) 物理科学選書 2 裳華房.
- 55) 'Magnetic Neutron Diffraction', edited by Y. A. Izyumov and R. P. Ozerov.

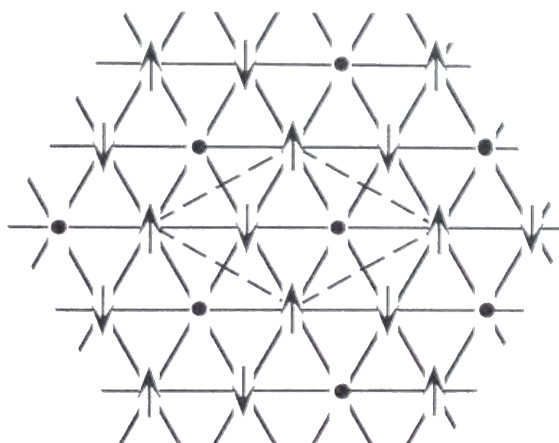
- 56) 例えば, 超伝導現象 (M. ティンカム) 産業図書.
- 57) 「磁気」 (近角聡信編) 実験物理学講座 17 共立出版.
- 58) メスバウアー分光学 基礎と応用 (佐野博敏, 片田元己) 学会出版センター.
- 59) 'Mössbauer Spectroscopy', edited by N. N. Greenwood, T. C. Gibb.
- 60) M. Blume: Phys. Rev. Letts. **14** (1965) 96.
- 61) M. Blume and J. A. Tjon: Phys. Rev. **165** (1968) 446.
- 62) 「電波物性」 (伊達宗行編) 実験物理学講座 24 共立出版.
- 63) 「電子スピン共鳴」 (伊達宗行) 新物理学シリーズ 20 培風館.
- 64) 「スピングラス」 (高山一) パリティ物理学コース 丸善.
- 65) S. Aasland, H. Fjellvåg and B. Hauback: Solid State Commun. **101** (1997) 187.
- 66) S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 3605.
- 67) N. Yamada, Y. Karaki, N. Wada and K. Ayama: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 3911.
- 68) K. Amaya, N. Yamada, Y. Karaki, N. Wada and T. Haseda: Physica **180B** (1981) 839.
- 69) T. Sakakibara and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3599.
- 70) H. Kobayashi and T. Haseda: J. Phys. Soc. Jpn. **19** (1964) 765.
- 71) J. B. Torrance, Jr. and M. Tinkham: Phys. Rev. **187** (1969) 595.
- 72) K. F. Purcell and J. C. Kots: Inorg. Chem. Chap. **9&10** Holt-Saunders International Editors, Japan, (1985).
- 73) M. E. Lines: Phys. Rev. **131** (1963) 546.
- 74) N. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2931.

- 75) T. Oguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1965) 2236.
- 76) 「磁性」 (芳田奎) 物性物理学シリーズ 朝倉書店.
- 77) N. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2931.
- 78) 「配位子場理論とその応用」 (田辺行人, 菅野暁, 上村洸) 物理学選書  
裳華房.
- 79) 鈴木直: 固体物理「解説」 Vol. **21** No. 5 (1986) 249.
- 80) T. Takagi and M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4609.
- 81) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor and G. Bauer: in  
preparation.
- 82) M. Mekata, H. Yamana, S. Okamoto, K. Yoshimura, N. Hosoi and T. Shinjo:  
Hyperfine Interactions **41** (1988) 495.
- 83) H. H. Wickman: 'Mössbauer Effect Methodology' Vol. **2** (1966) 39, edited by Irmin  
J. Gruverman.
- 84) F. E. Obenshain, L. D. Roberts, C. F. Coleman, D. W. Forester and J. O.  
Thomson: Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 365.
- 85) G. K. Wertheim and J. P. Remeika: Phys. Lett. **10** (1964) 14.
- 86) H. H. Wickman and G. K. Wertheim: Phys. Rev. **148** (1966) 211.
- 87) R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle: Phys. Rev. **128** (1962) 2207.
- 88) P. R. Locher and S. Geschwind: Phys. Rev. **139** (1965) A991.
- 89) J. W. G. Wignall: J. Chem. Phys. **44** (1966) 2462.
- 90) 化合物磁性 - 遍歴電子系 - (安達健五) 物性科学選書 裳華房.
- 91) H. Ishii, J. Kanamori and T. Nakamura: Progr. Theor. Phys. **33** (1965) 795.
- 92) T. Wolfram and J. Callaway: Phys. Rev. **15** (1963) 2207.

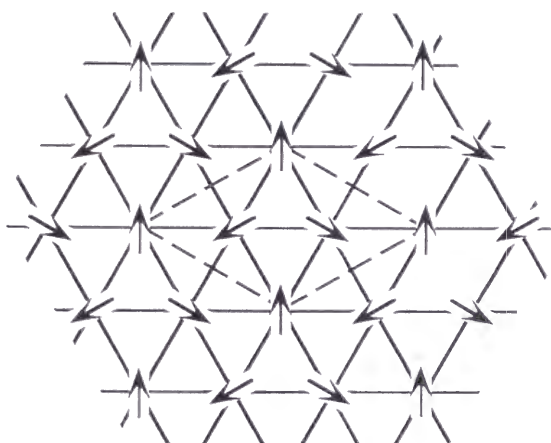
- 94) T. Tonegawa and J. Kanamori: Phys. Letts. **21** (1966) 1300.
- 95) M. Date and M. Motokawa: Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 854.
- 96) M. Motokawa and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn **23** (1967) 1216.
- 97) N. Fujii, M. Motokawa and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn **25** (1968) 700.
- 98) M. Tachiki: J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 686.
- 99) F. Izumi: in The Rietveld Method (ed. R. A. Young), Oxford University Press,  
(1993) Chap. 13.



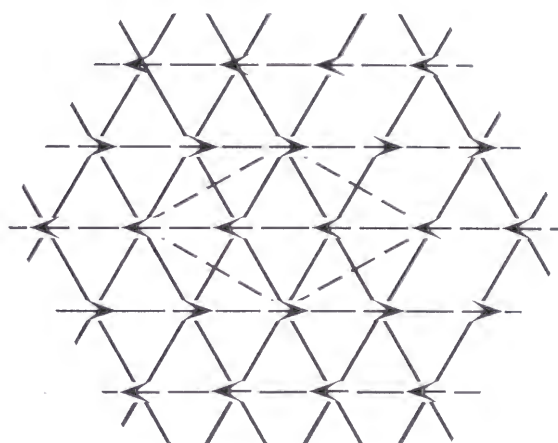
(a) フェリ構造



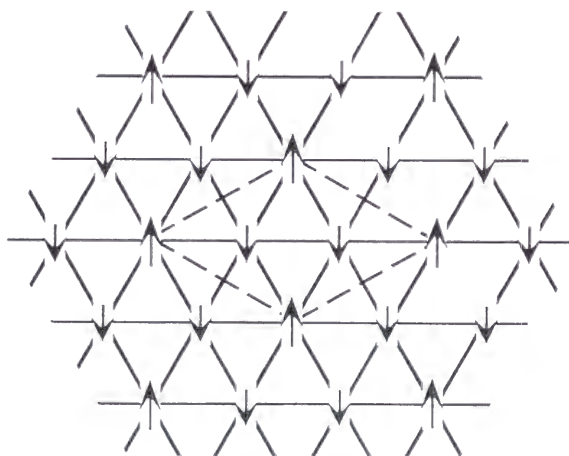
(b) 部分無秩序構造 (PDA)



(c)  $120^\circ$  構造



(d) 二副格子構造



(e) 成分無秩序構造

図 1-1 三角格子反強磁性体の代表的な磁気構造 [17]

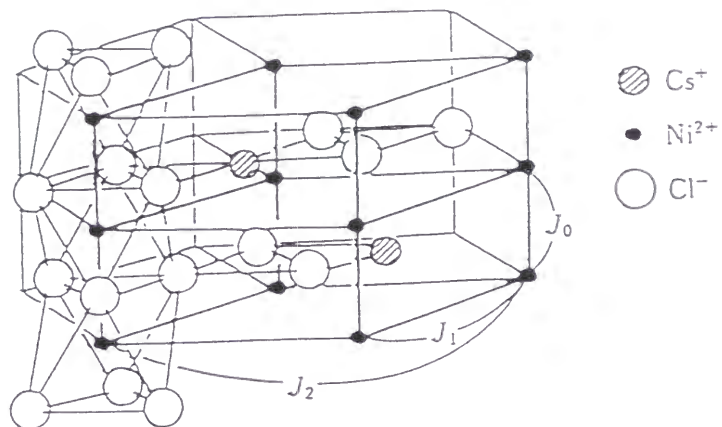


図 1-2  $\text{ABX}_3$  型構造 ( $\text{CsNiCl}_3$ )

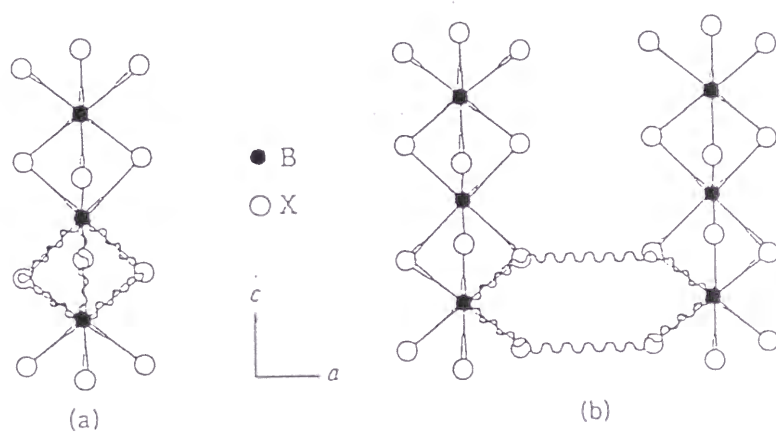


図 1-3  $\text{ABX}_3$  型格子における交換相互作用径路.

(a) 鎖内相互作用, (b) 鎖間相互作用



物質名	スピン 量子数	スピン 対称性	鎖内相互 作用 $J_0$ (K)	鎖間相互 作用 $J_1$ (K)	ネー ル 度 $T_N$ (K)	転移温度 $T_i$ (K)	0K での磁気 モーメ ント $\mu_B$	磁化の臨 界指数 $\beta$
CsVCl <sub>3</sub> CsVBr <sub>3</sub>	3/2 3/2	H H	-115 -91~ -80	-0.24	13.3		0.6	
CsVI <sub>3</sub>	3/2	H	-67~ -54		74			
RbCrCl <sub>3</sub> CsCrCl <sub>3</sub>	2 2	H H	-19~ -24		10 16	31		
CsCrI <sub>3</sub>	2	H			18			
RbMnBr <sub>3</sub> CsMnBr <sub>3</sub> CsMnI <sub>3</sub>	5/2 5/2 5/2	H <sub>+</sub> XY H <sub>+</sub> XY H	-5.1	-0.01	8.8 8.3 10		3.6 3.3	
RbFeCl <sub>3</sub> CsFeCl <sub>3</sub>	1 1	XY XY	+5~ +11 +2.5~ +5	-0.5~ -1 -0.1~ -0.3	2.55 —	2.32 1.95	2 0	
RbFeBr <sub>3</sub> CsFeBr <sub>3</sub>	1 1	H <sub>+</sub> XY H <sub>+</sub> XY?	-2.5	-0.1	5.6 17		2.7	
CsCoCl <sub>3</sub> RbCoBr <sub>3</sub> CsCoBr <sub>3</sub>	1/2 1/2 1/2	I I I	-75 -80	-0.42 -1.0	21.5 36 28.3	9.2 14.0	3.0 3.4 3.02	0.34 0.31
CsNiF <sub>3</sub> RbNiCl <sub>3</sub>	1 1	H <sub>+</sub> XY H <sub>+</sub> I	+11.8 -17		2.61 11.15		2.25 1.65	0.5-0.3 0.3
CsNiCl <sub>3</sub> CsNiBr <sub>3</sub>	1 1	H <sub>+</sub> I H <sub>+</sub> I	-14 -17		4.86 14.25	4.27 11.75	1.05	0.27
RbCuCl <sub>3</sub> CsCuCl <sub>3</sub>	1/2 1/2	H H <sub>+</sub> XY	+24 +30		10.67		0.58	0.36

表 1-1 六方晶 ABX<sub>3</sub> 型化合物の磁性 [19]

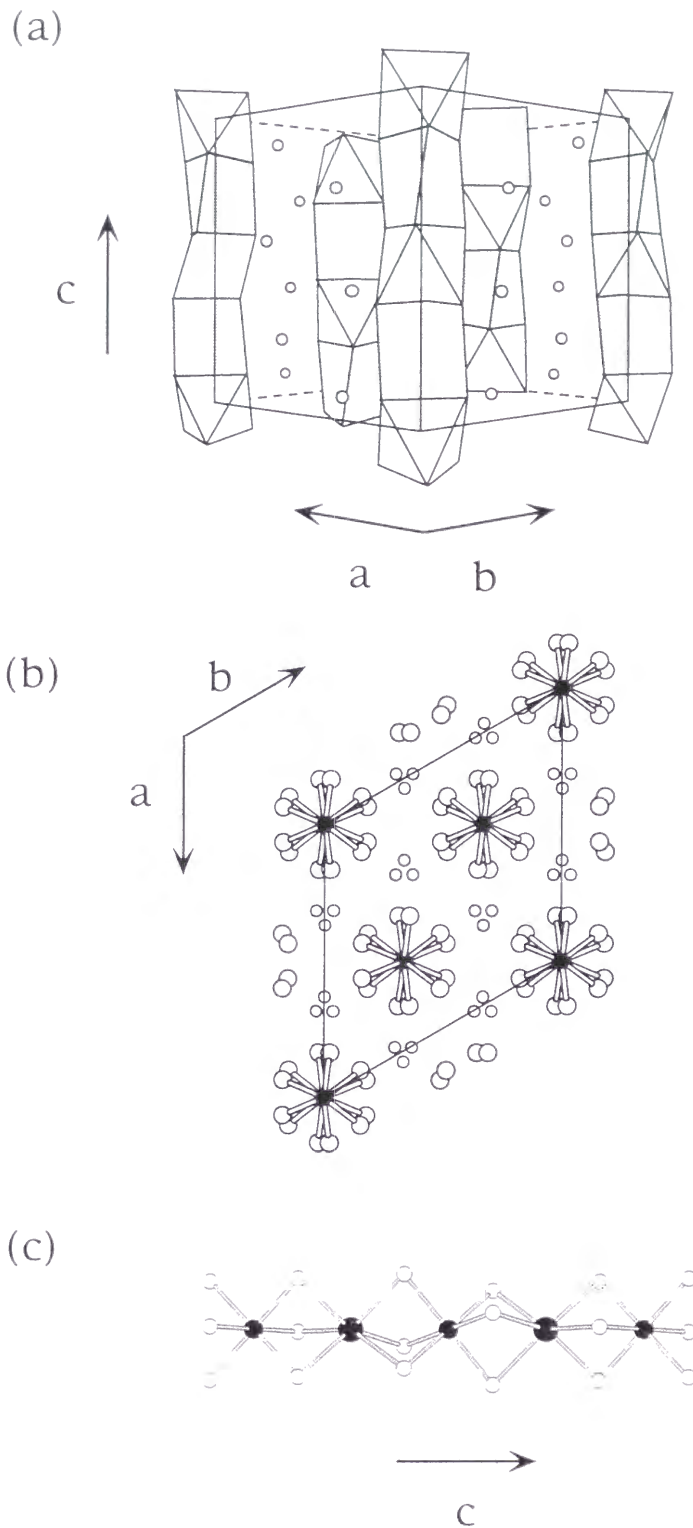


図 1-4  $A_3ABO_6$  型化合物の構造(六方晶表式). (a)  $[110]$ 方向からの投影図.  $AO_6$ 三角プリズム, 灰色;  $BO_6$ 八面体, 白色;  $A'$ ,  $\circ$ . (b)  $c$ 軸からの投影.  $A'$ ,  $\circ$ ;  $A$ ,  $\bullet$ ;  $B$ ,  $\circ$ . (c) 一次元鎖.  $A$ ,  $\bullet$ ;  $B$ ,  $\bullet$ ;  $O$ ,  $\circ$ .

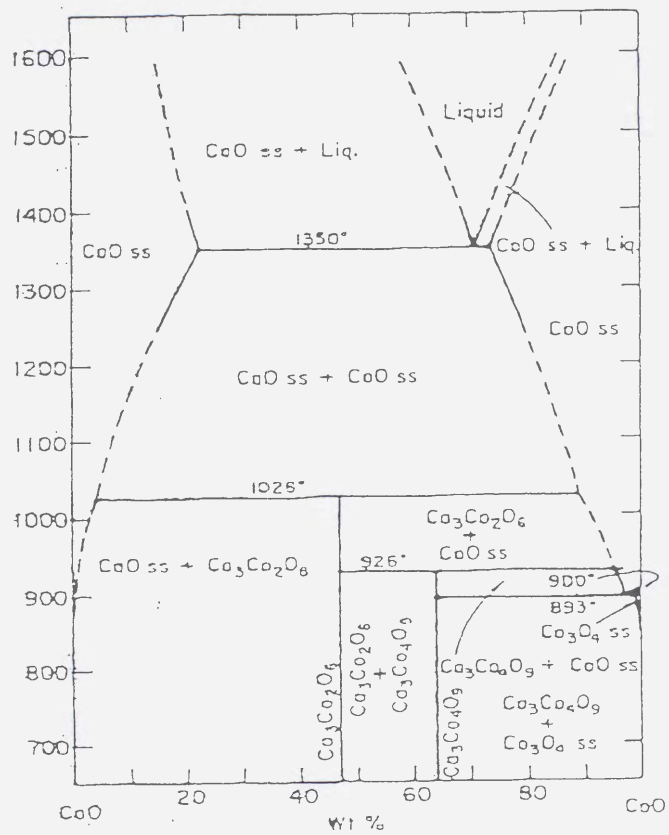


図 2-1 CaO-CoO の平衡状態図 [53]

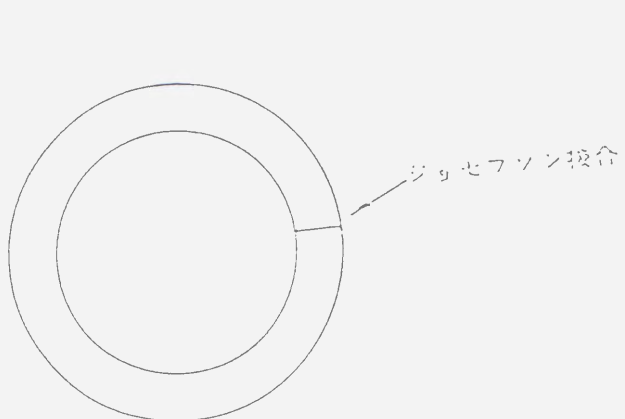


図 2-2 ジョセフソン接合を含むドーナツ状超伝導体

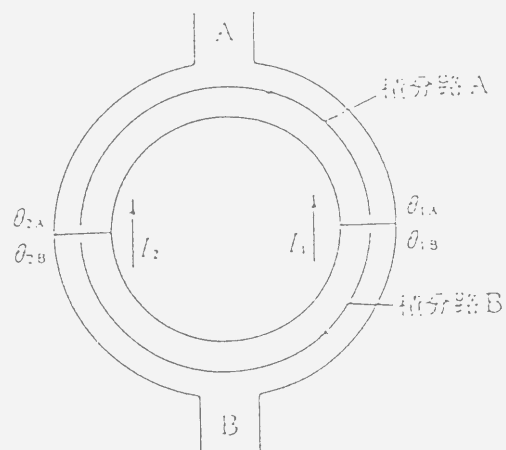


図 2-3 二つのジョセフソン接合 (SQUID の概念図)

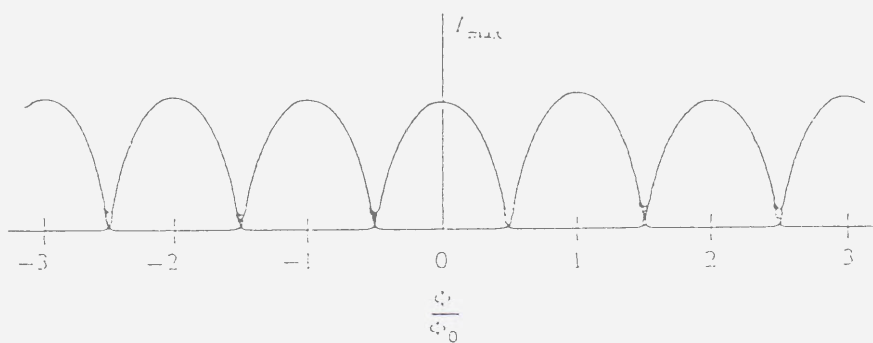


図 2-4 対称的な二つの接合を持つ超伝導干渉計 (SQUID) を流れる最大の超伝導電流の磁束の依存性

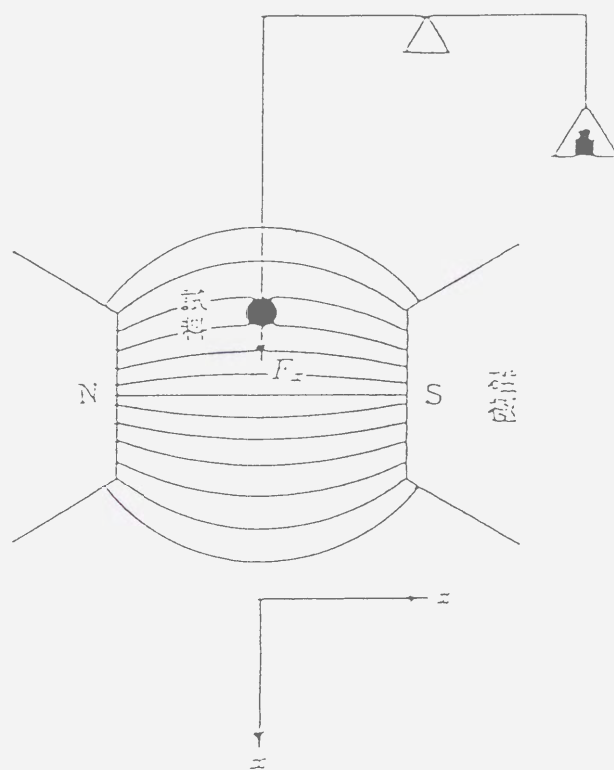


図 2-5 ファラデー法（不均一磁場中に試料が置かれている）

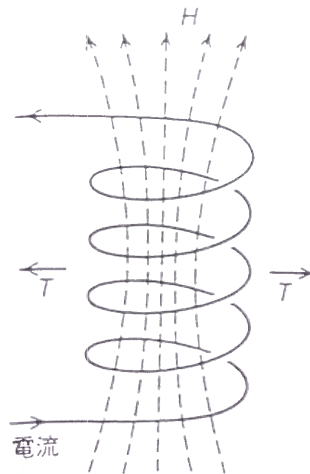


図 2-6 ソレノイドコイルに働くマクスウェル応力

$$T = \mu_0 H^2 / 2$$

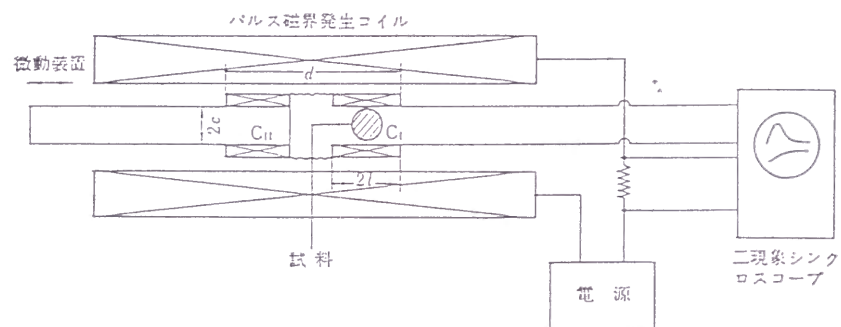


図 2-7 パルス法による磁化の測定

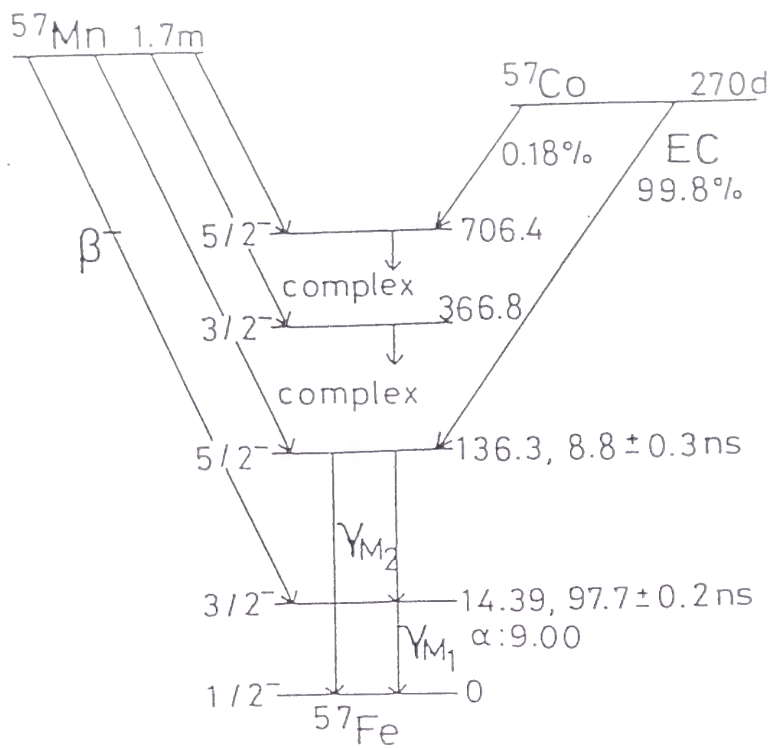


図 2-8  $^{57}\text{Fe}$  の崩壊図式

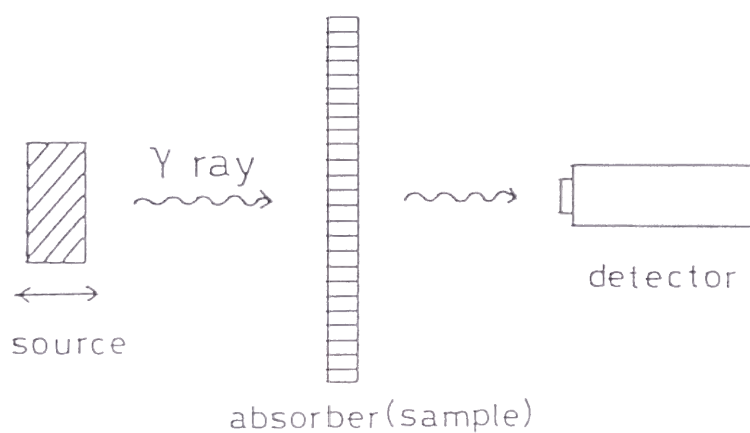
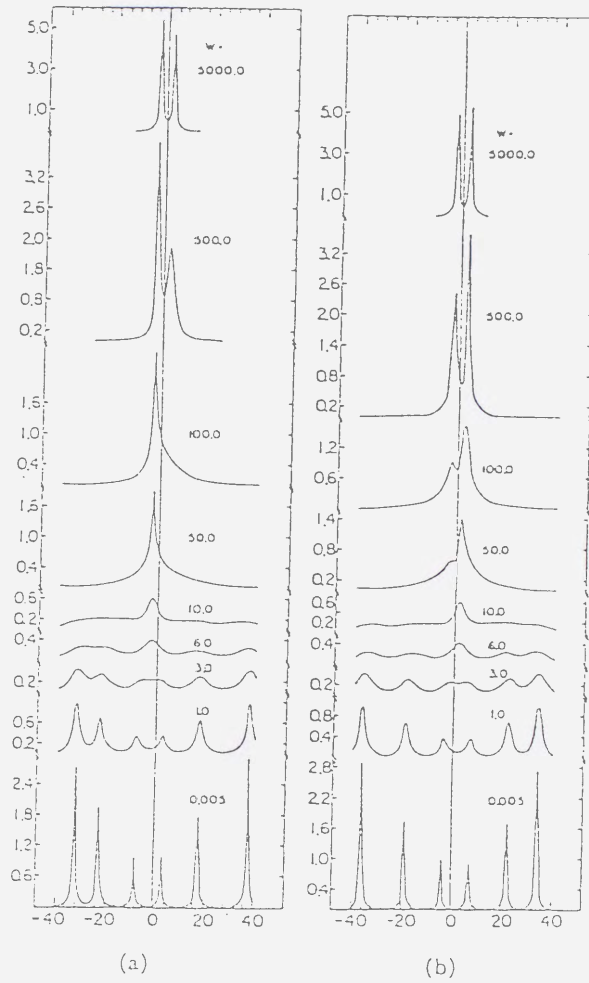


図 2-9 吸収メスバウアー分光の測定法





(a) Line shapes for a nucleus with the Hamiltonian  $\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + Q(3I_z^2 - I^2) + g\mu h I_z f(t)$ , for different values of the jump rate  $W$  of  $f(t)$ . In units of the natural linewidth  $\Gamma$  we have used  $Q=0.8736$  and  $h=143.67$ . Also  $I_1=\frac{3}{2}$ ,  $I_0=\frac{1}{2}$ ,  $g_1=0.102$ , and  $g_0=-0.806$ , as for  $\text{Fe}^{57}$ . (b) Line shapes for the Hamiltonian  $\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + Q(3I_x^2 - I^2) + g\mu h I_x f(t)$ , with the same values of  $Q$  and  $h$  as in (a).

図 2-10 緩和によるメスバウアースペクトルの形状変化 [61]

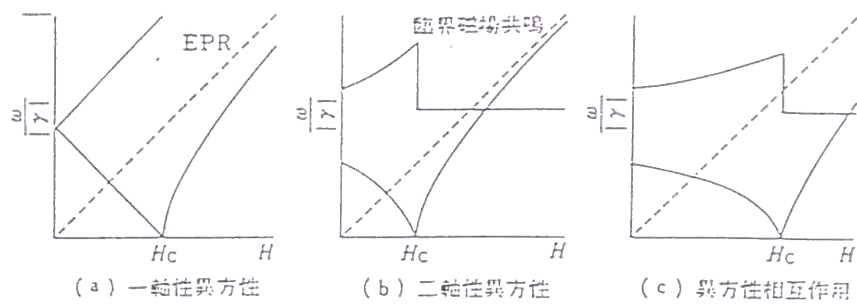
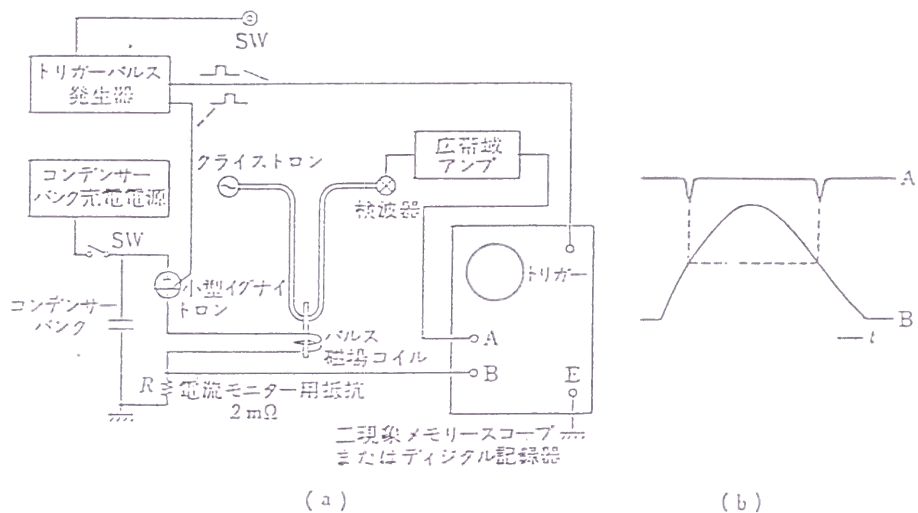


図 2-11 いろいろな型の磁気異方性に対する反強磁性共鳴の  $(\omega/\gamma)$ - $H$  図. いずれも磁場は磁化容易軸に平行.



(a) パルス磁場 ESR のブロックダイアグラム.  
(b) ブラウン管に現われる磁場強度の時間変化 B とマイクロ波のパワー変化 A, 吸収は磁場の上昇と下降とで同じ強度のところに二重現われる.

図 2-12 ESR 測定の様式図

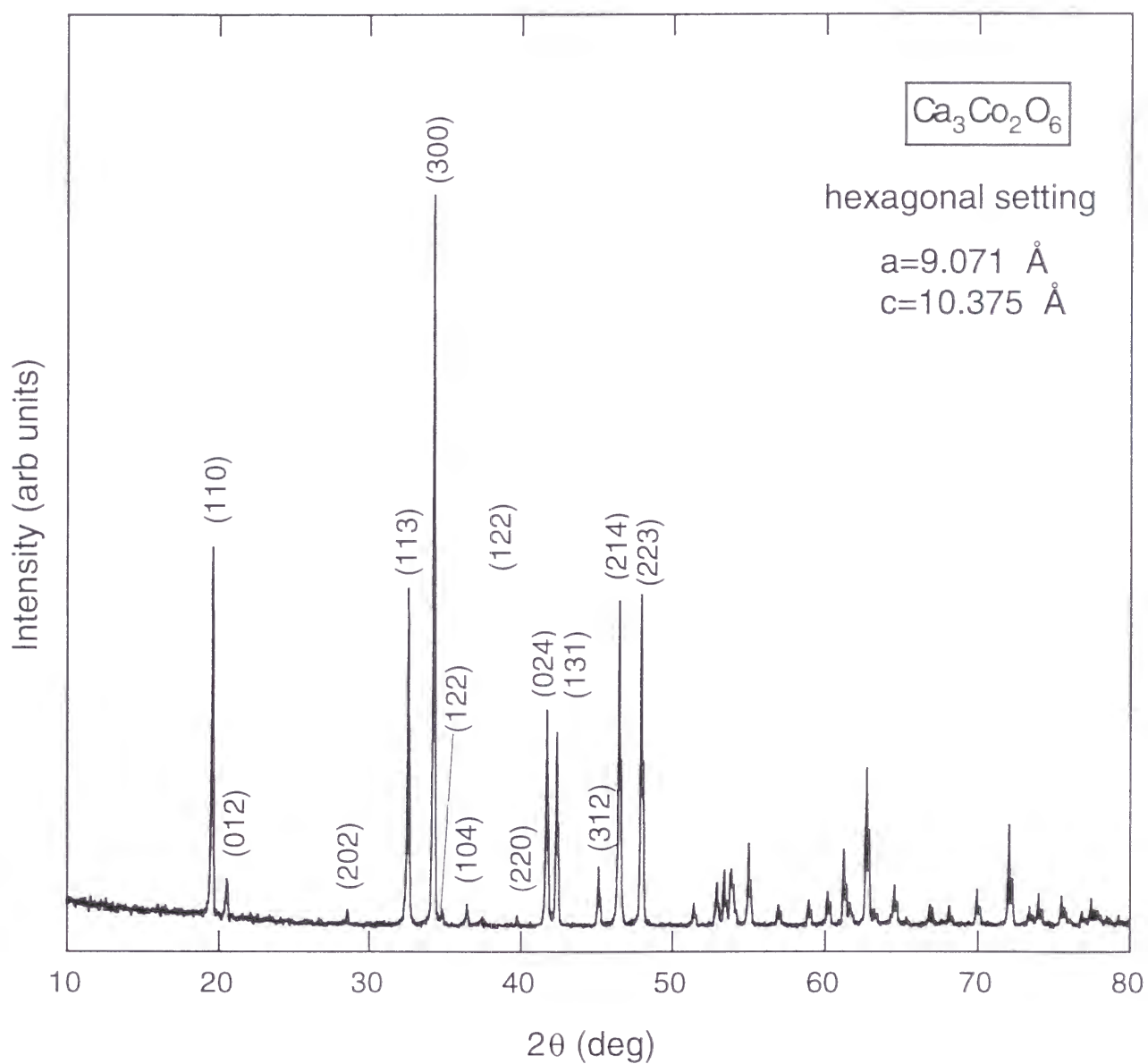


図 3.1  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の粉末 X 線回折パターン

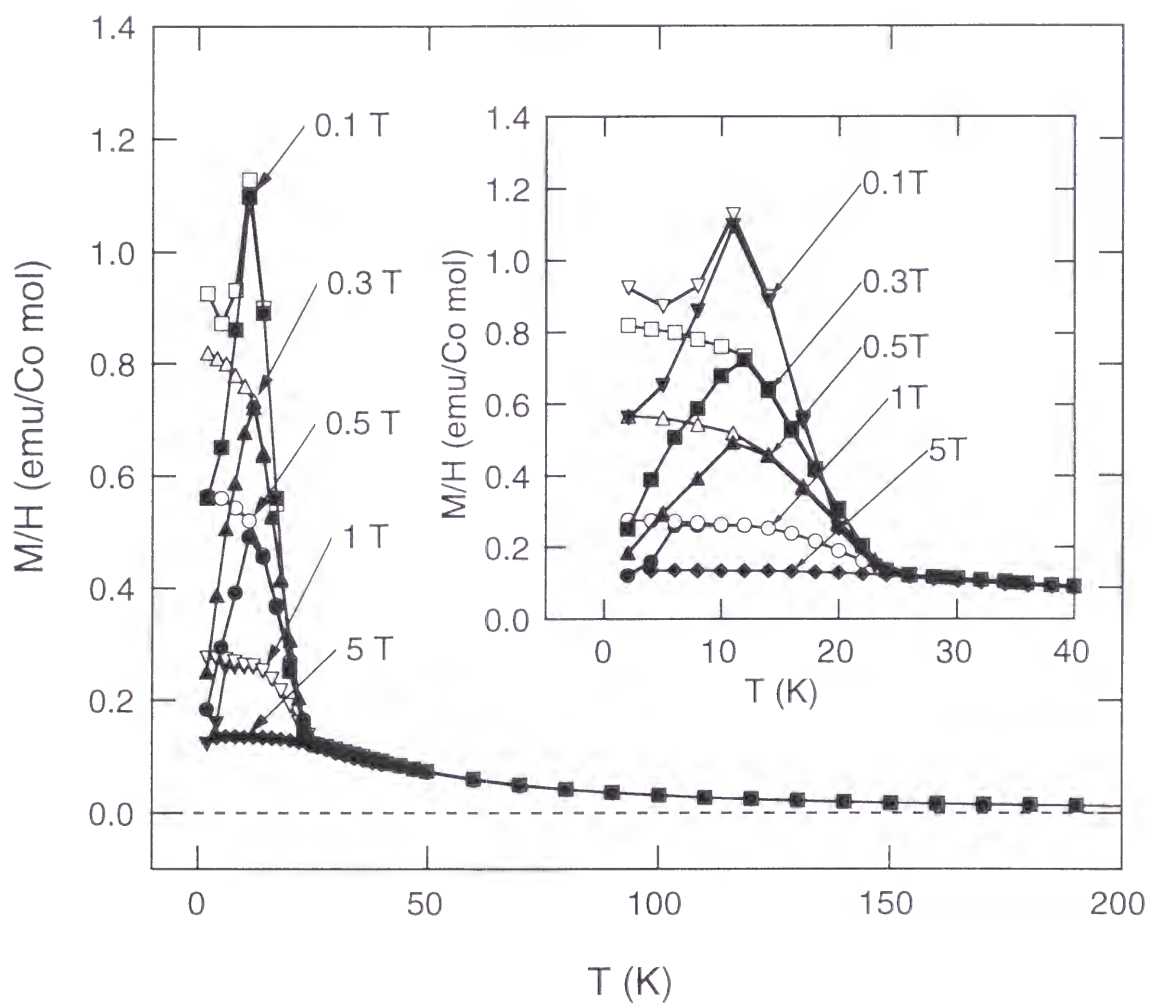


図 3-2  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $M/H$  vs.  $T$  曲線. ZFC(solid), FC(open)

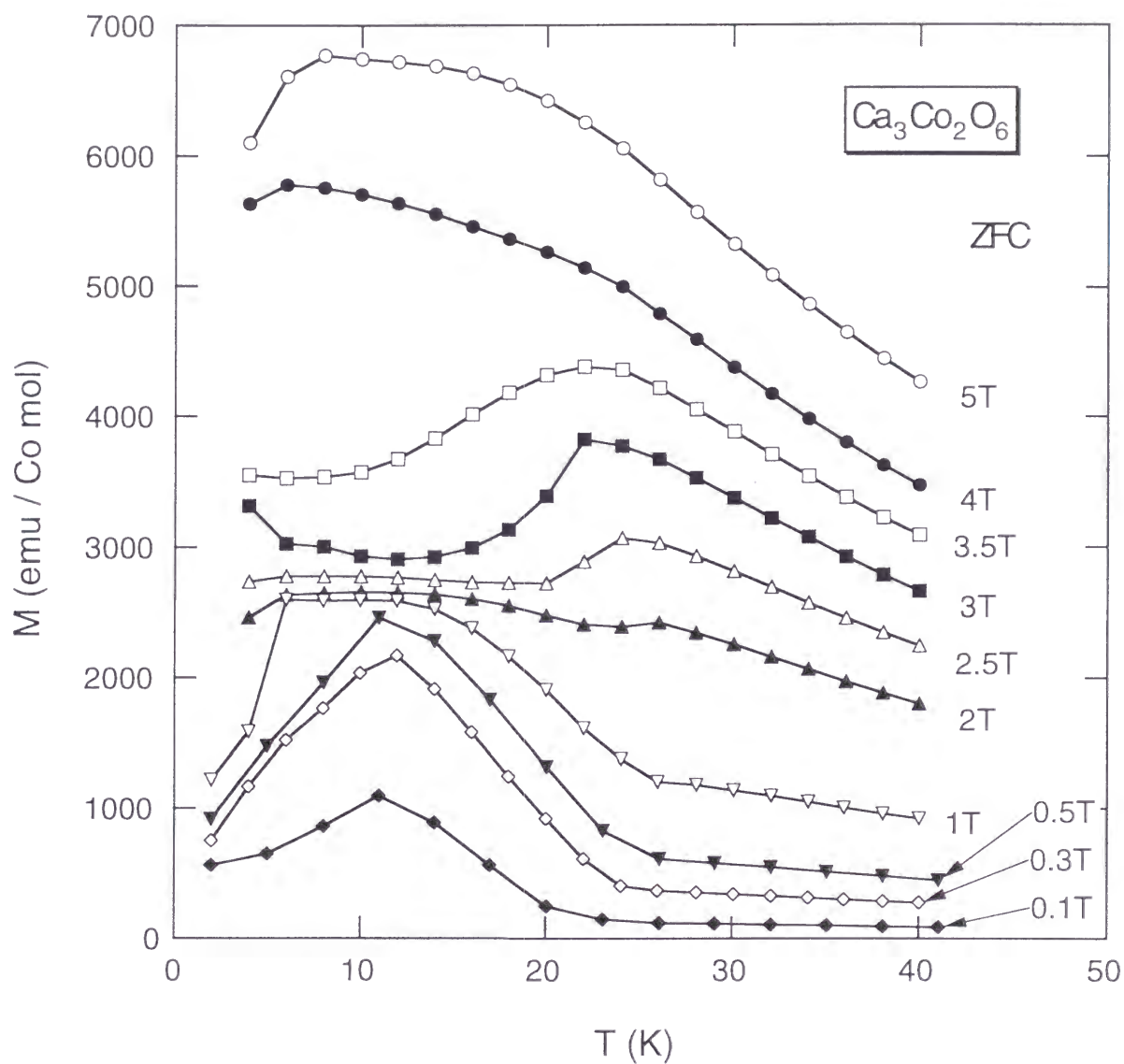


図 3-3  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $M$  vs.  $T$  曲線 (ZFC)

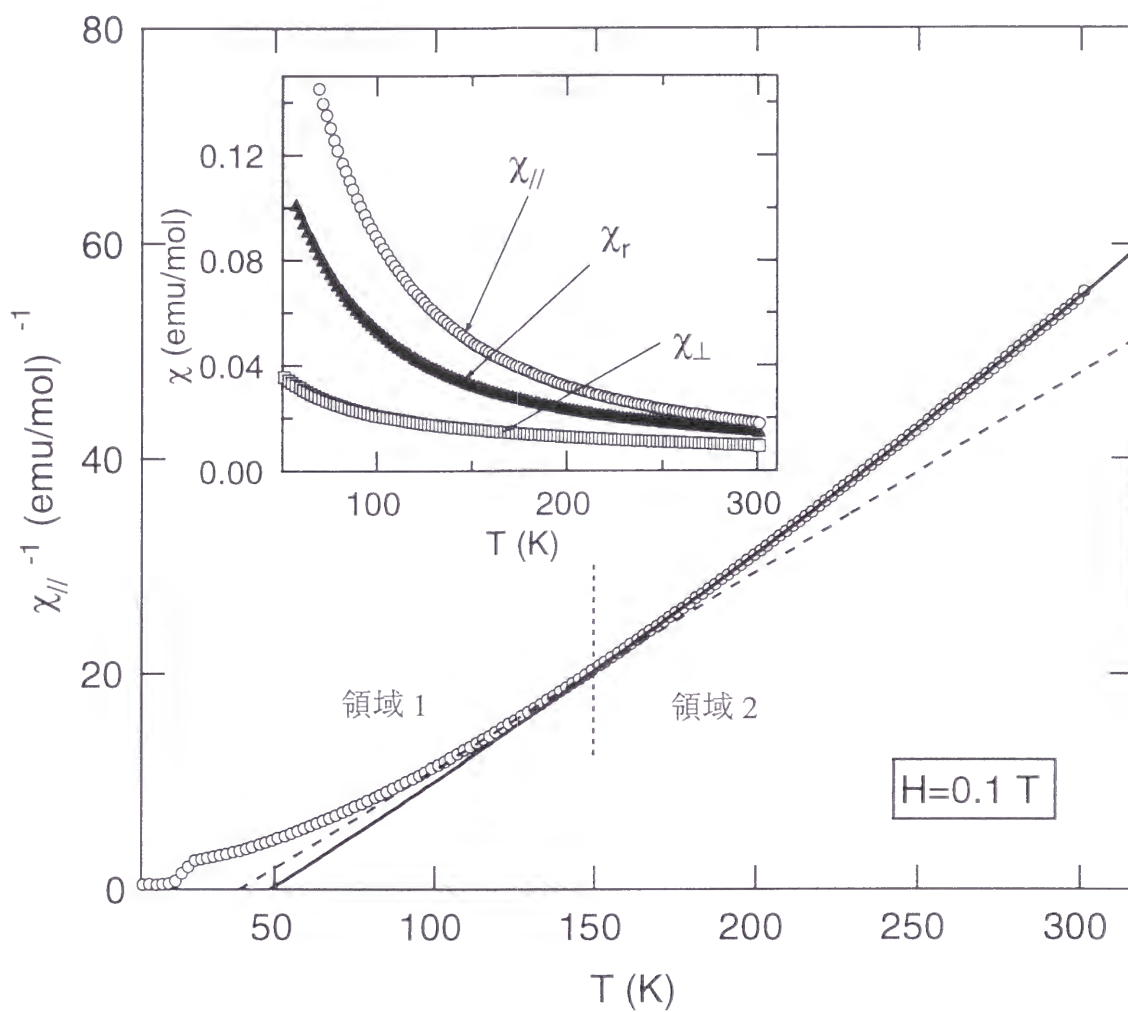


図 3-4  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $\chi_{||}^{-1}$  の温度依存. 破線, 実線はそれぞれ領域 1 と 2 におけるフィッティング. 挿入図は  $\chi_{||}$ ,  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_r$  の温度依存

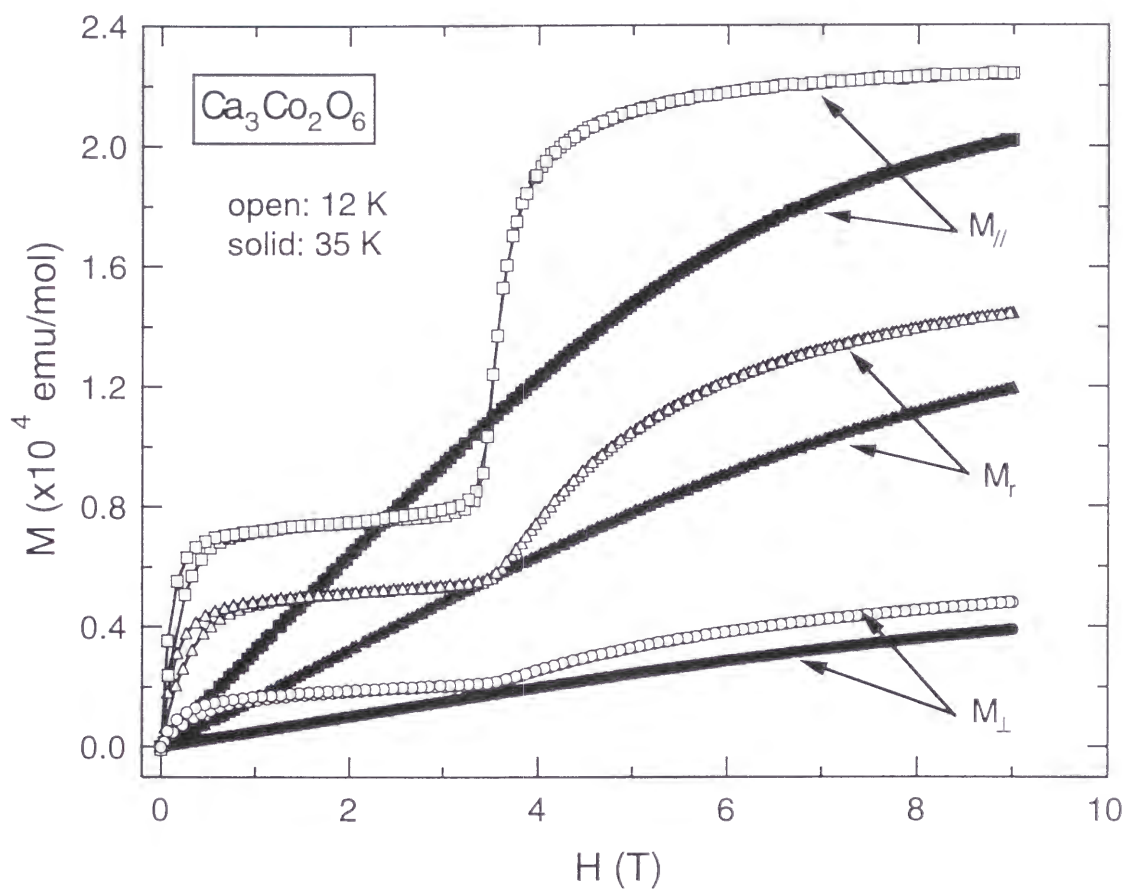


図 3-5  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の磁化の異方性



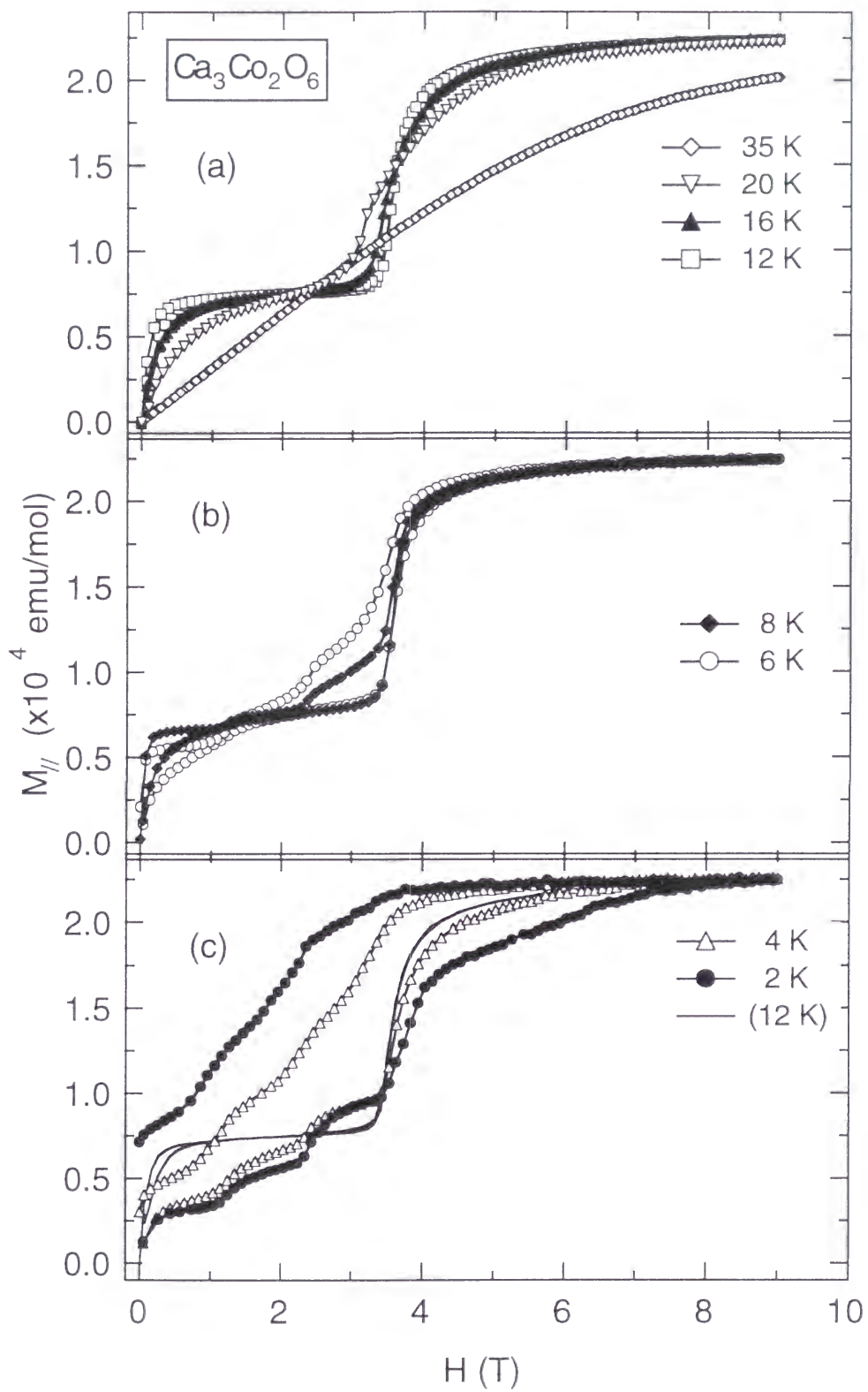


図3-6  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $M_{||}$  vs.  $H$  曲線

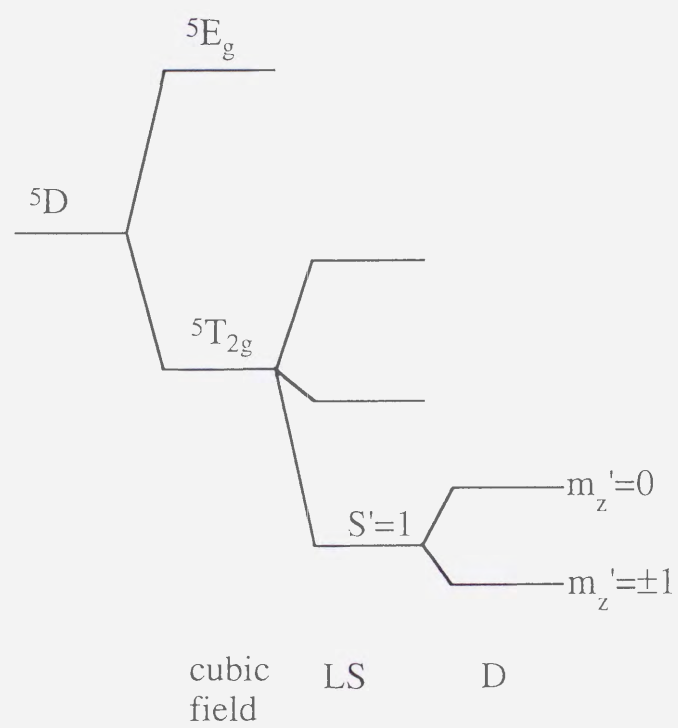


図 3-7 三角プリズムサイトの  $\text{Co}^{3+}$  のエネルギー準位の分裂

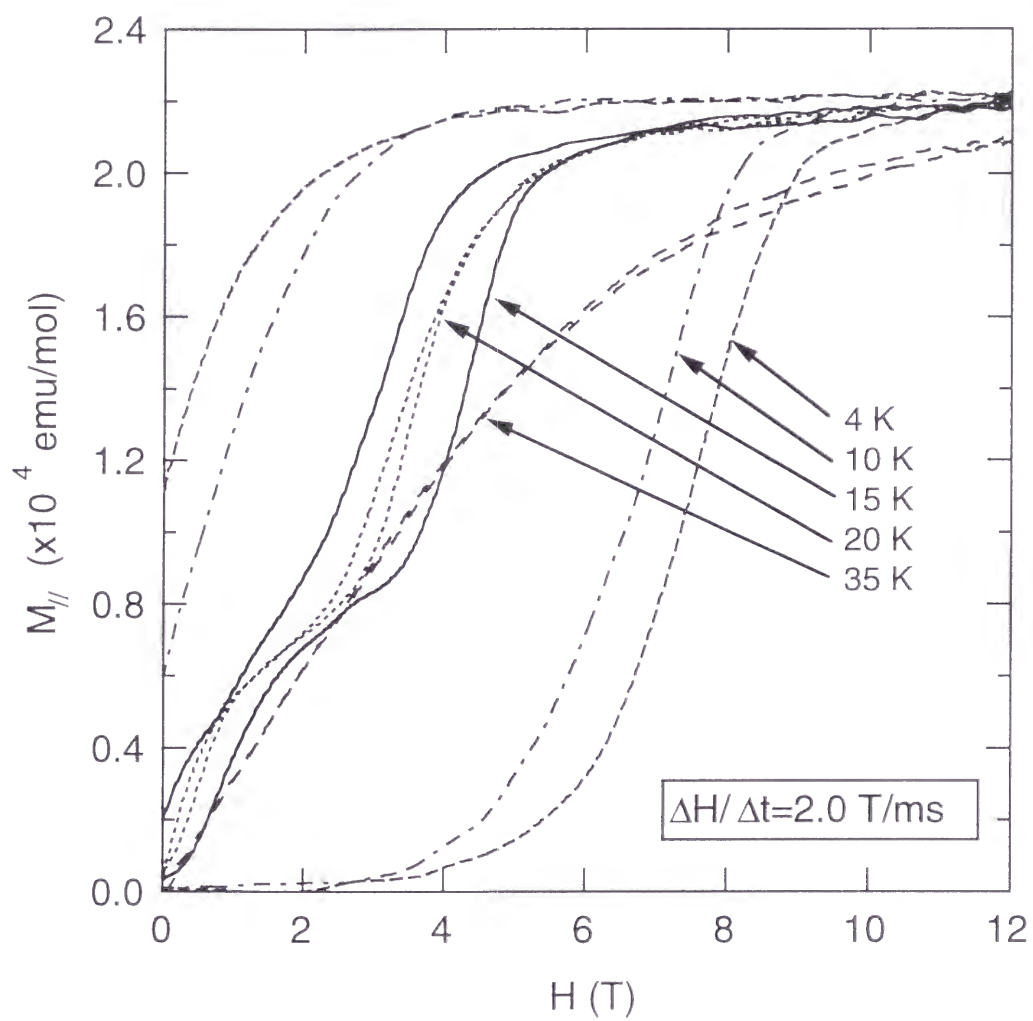


図 3-8  $\Delta H / \Delta t = 2.0$  T/ms における  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の  $M_{||}$  -  $H$  曲線の温度依存性

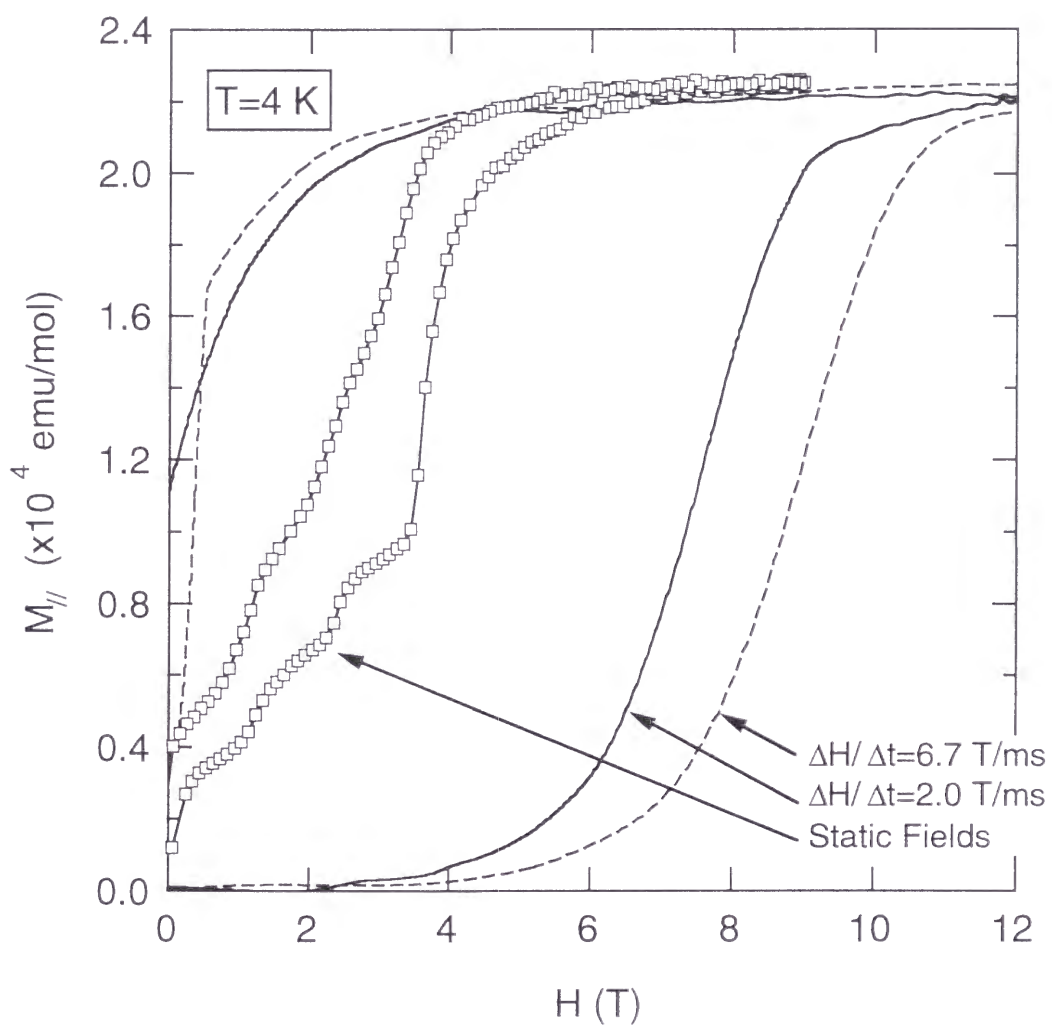


図 3-9  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の 4 K での  $M_{//}$  -  $H$  曲線の  $\Delta H/\Delta t$  依存性

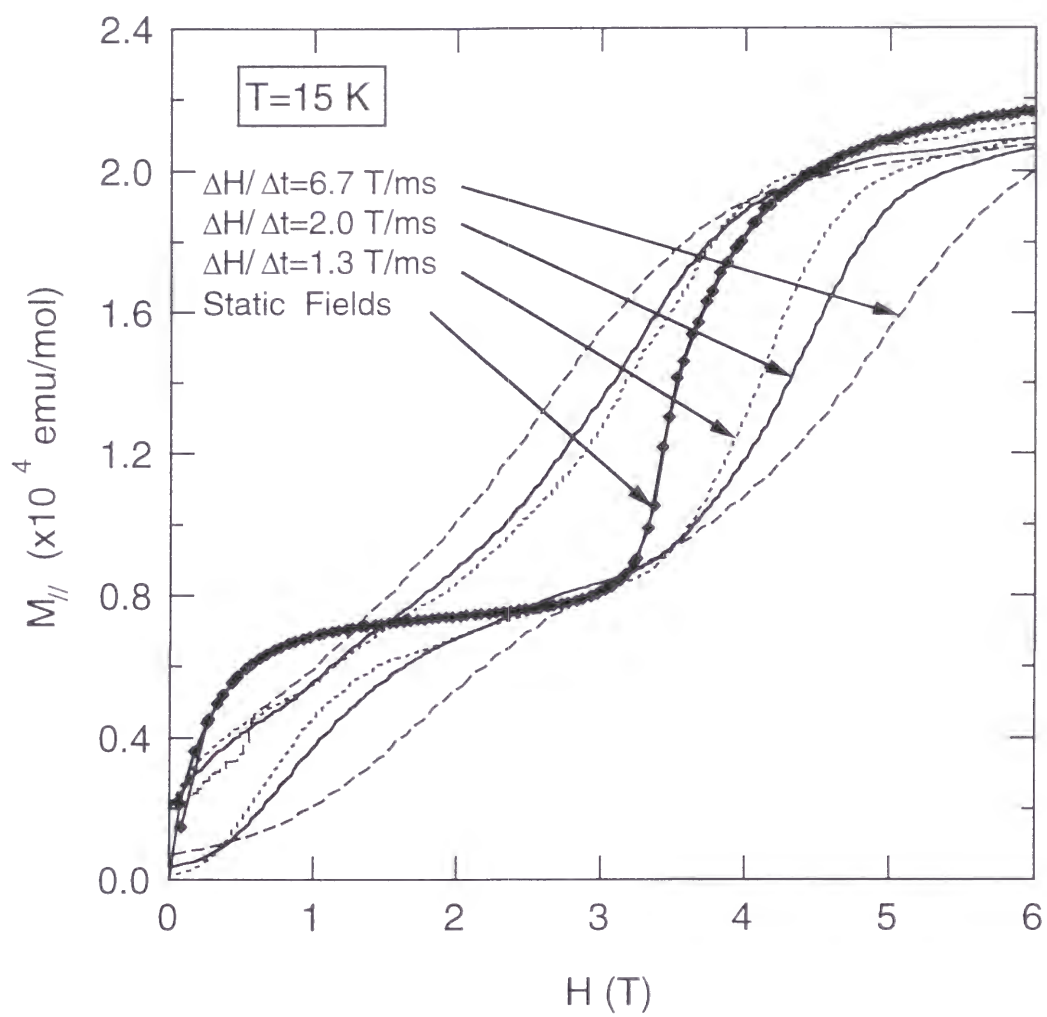


図 3-10  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の 15 K での  $M_{||}$  -  $H$  曲線の  $\Delta H / \Delta t$  依存性

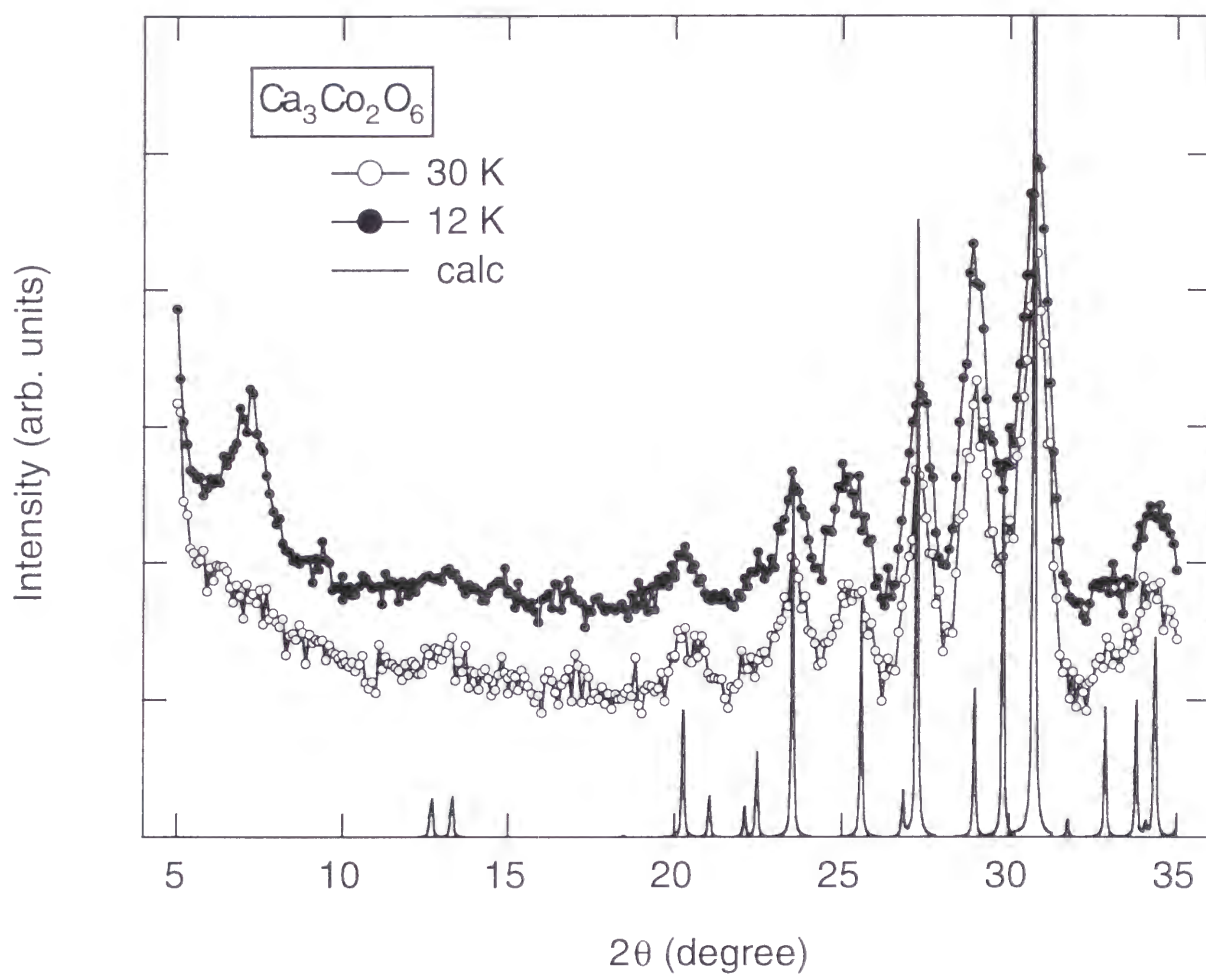


図 4-1  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の中性子回折パターン. 12 K (●), 30 K (○). 実線は計算値 (核反射のみ)

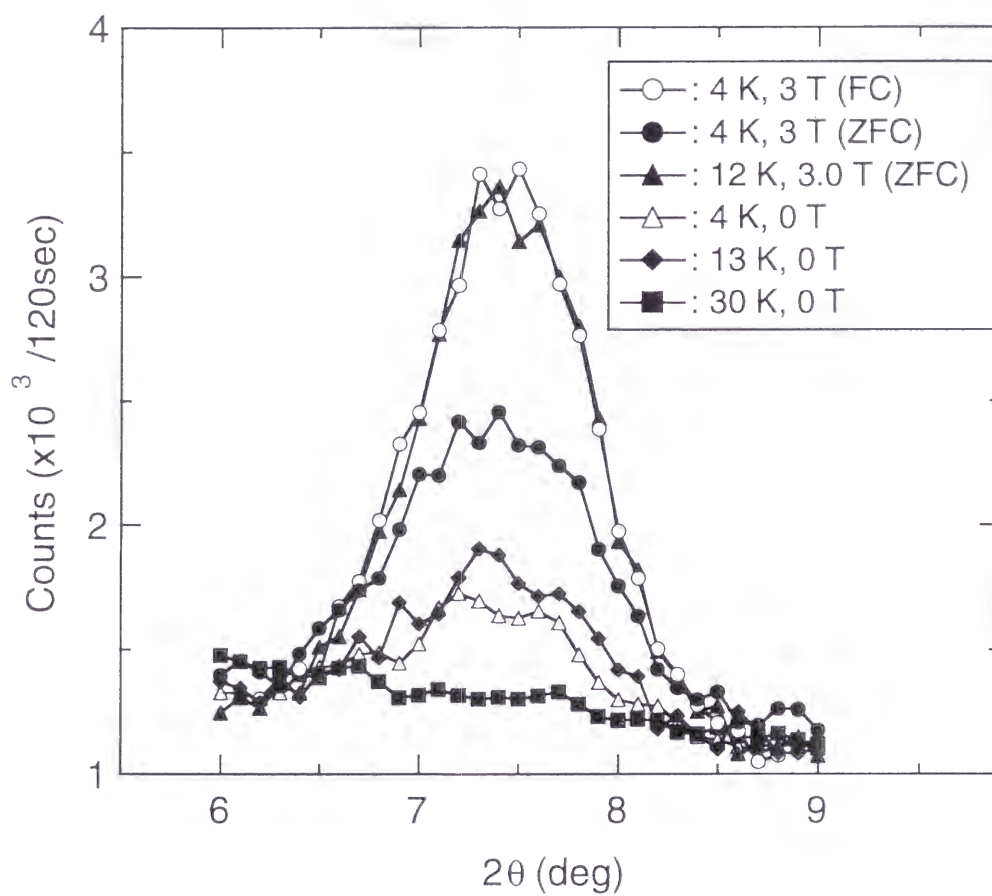


図 4-2 様々な条件下での (100) 磁気反射の代表例



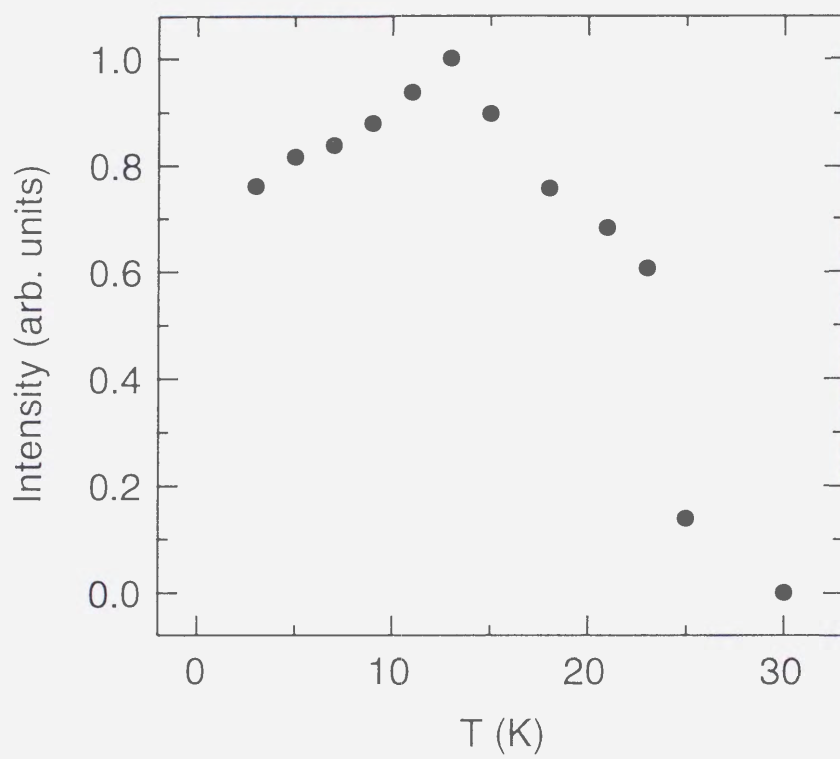


図 4-3 ゼロ磁場下での (100) 磁気反射強度の温度依存性

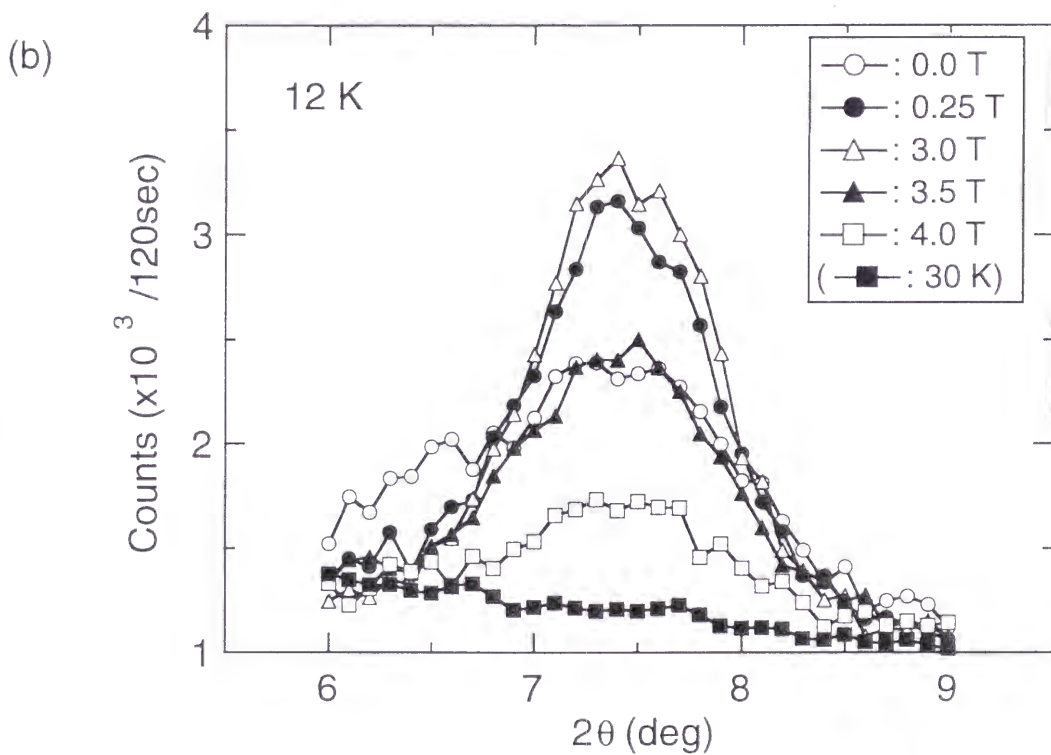
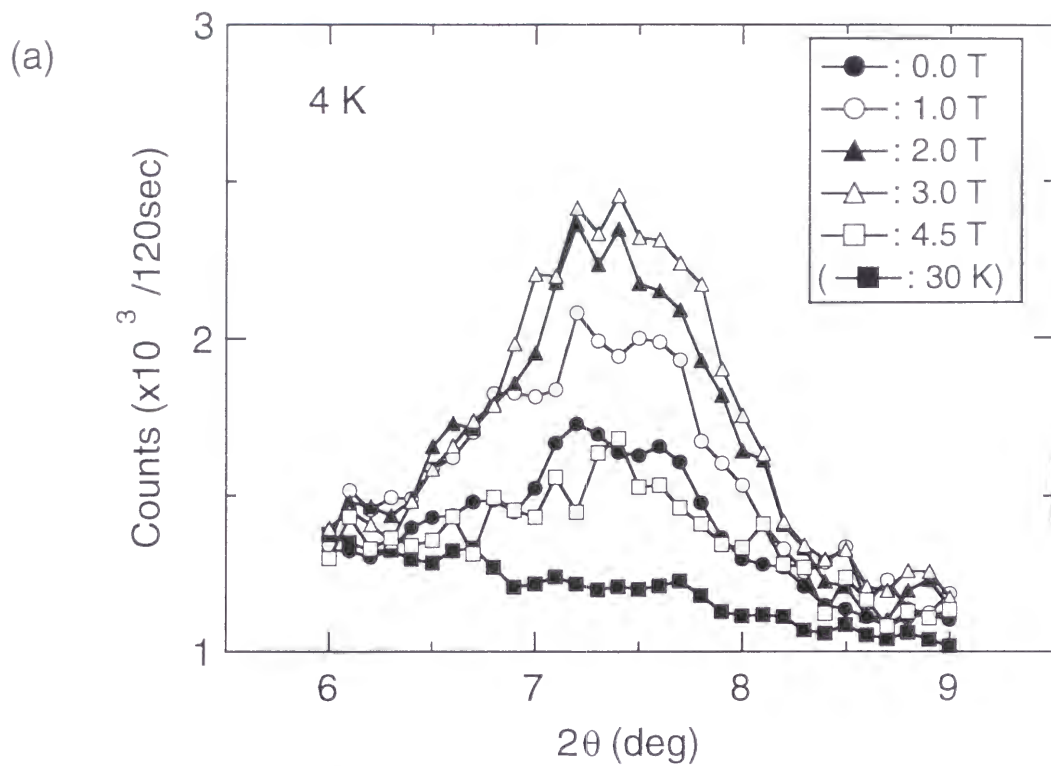


図 4-4 (100) 反射強度の磁場変化. (a) 4 K, (b) 8 K.

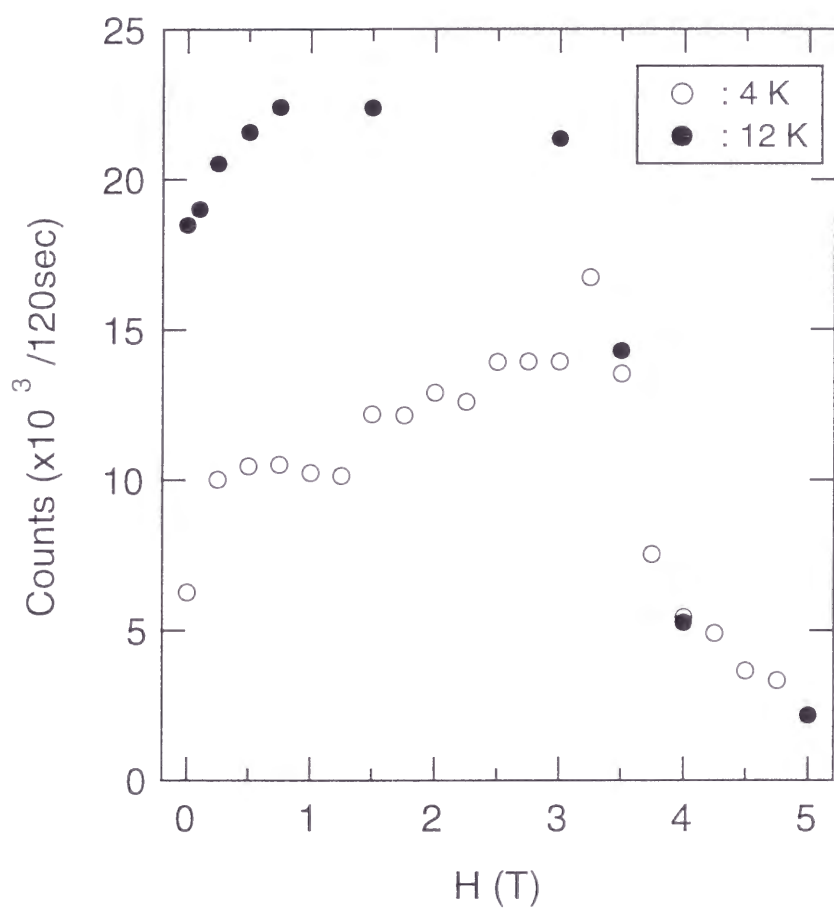


図 4-5 (100) 反射の積分強度の磁場依存性

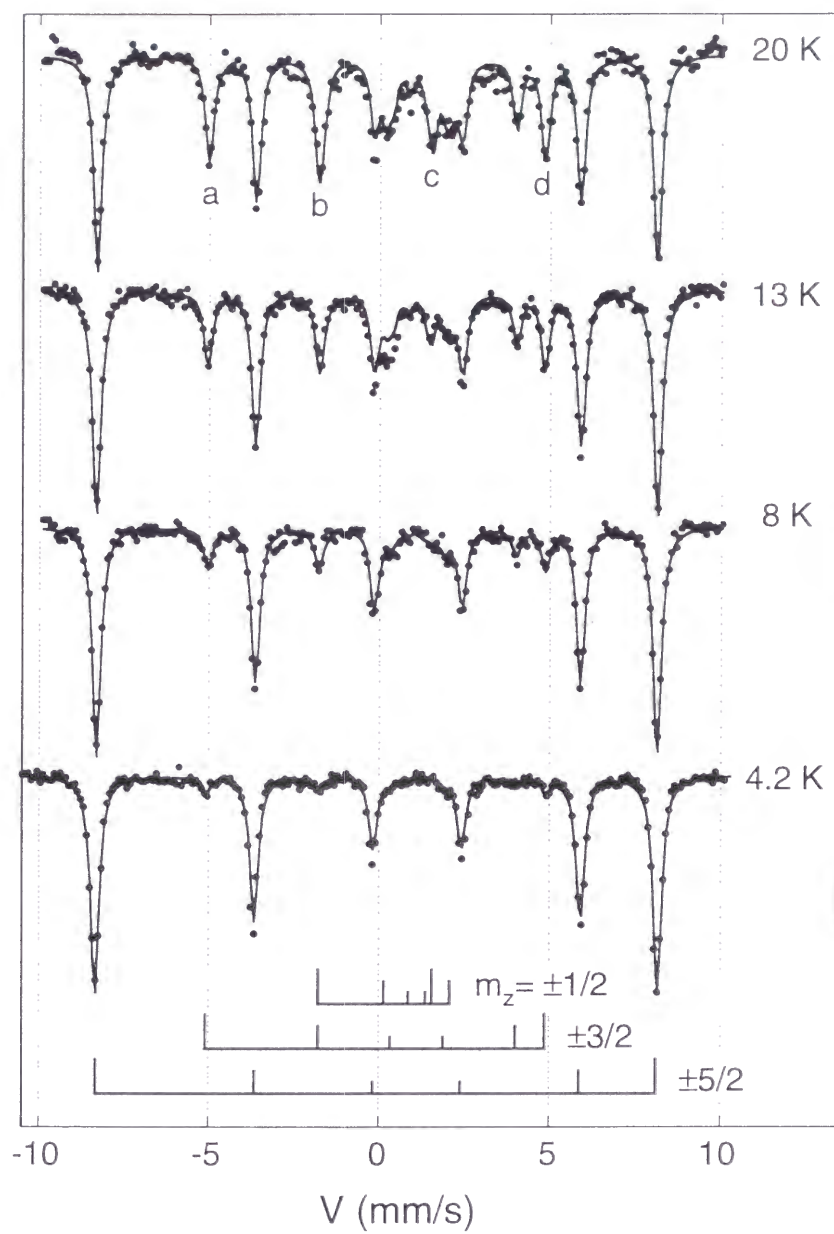


図 5-1  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  のメスバウアースペクトル ( $T < T_c$ )

$T$ (K)	成分	$m_z$	$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$H_{\text{hf}}$ (kOe)	$I$ (%)
4.2	1	$\pm 5/2$	0.52	-1.23	512	92.8
	2	$\pm 3/2$	0.52	-1.21	310	7.2
	3	$\pm 1/2$	-	-	-	0
8	1	$\pm 5/2$	0.52	-1.23	510	80.4
	2	$\pm 3/2$	0.53	-1.23	306	14.2
	3	$\pm 1/2$	0.45	-1.16	107	5.4
13	1	$\pm 5/2$	0.52	-1.24	510	66.8
	2	$\pm 3/2$	0.52	-1.25	306	22.1
	3	$\pm 1/2$	0.50	-1.29	102	11.1
20	1	$\pm 5/2$	0.52	-1.23	509	54.3
	2	$\pm 3/2$	0.53	-1.24	305	26.9
	3	$\pm 1/2$	0.51	-1.27	103	18.8

表 5.1 メスバウアーパラメーター ( $T < T_c$ )

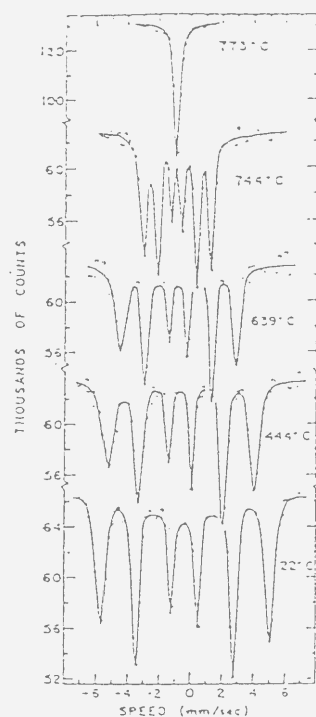


図 5-2 Fe メタルのメスバウアースペクトル [89]

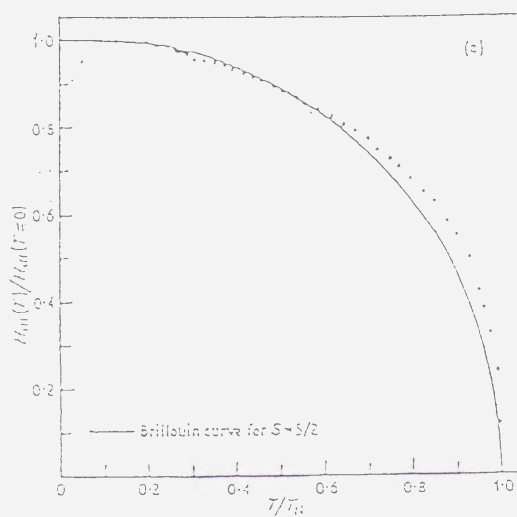


図 5-3  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の内部磁場の温度依存性.  
実線は  $S=5/2$  のときのブリルアン曲線 [59]

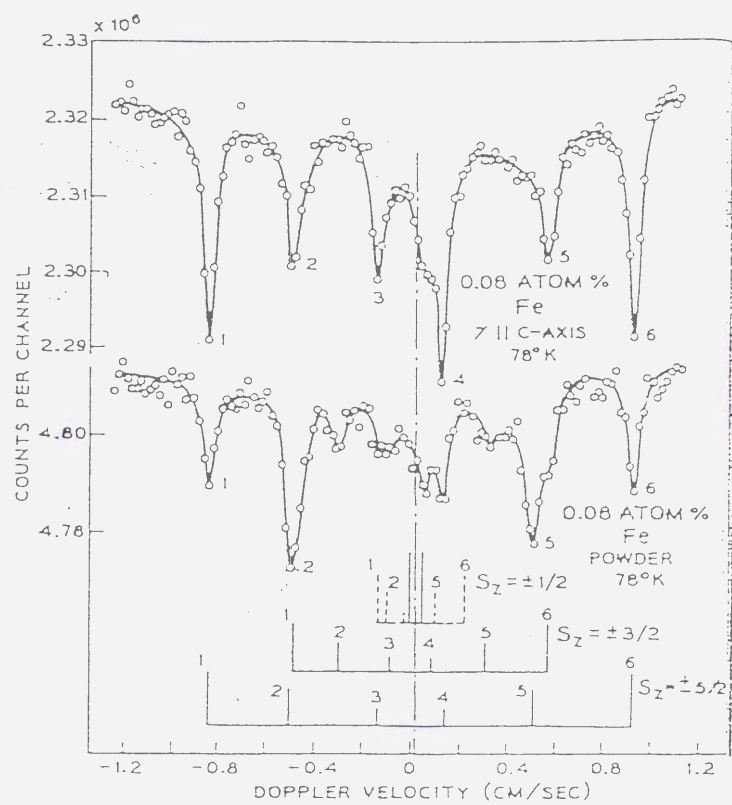


図 5-4 0.08 %  $^{57}\text{Fe}$  置換した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のメスバウアースペクトル [85]



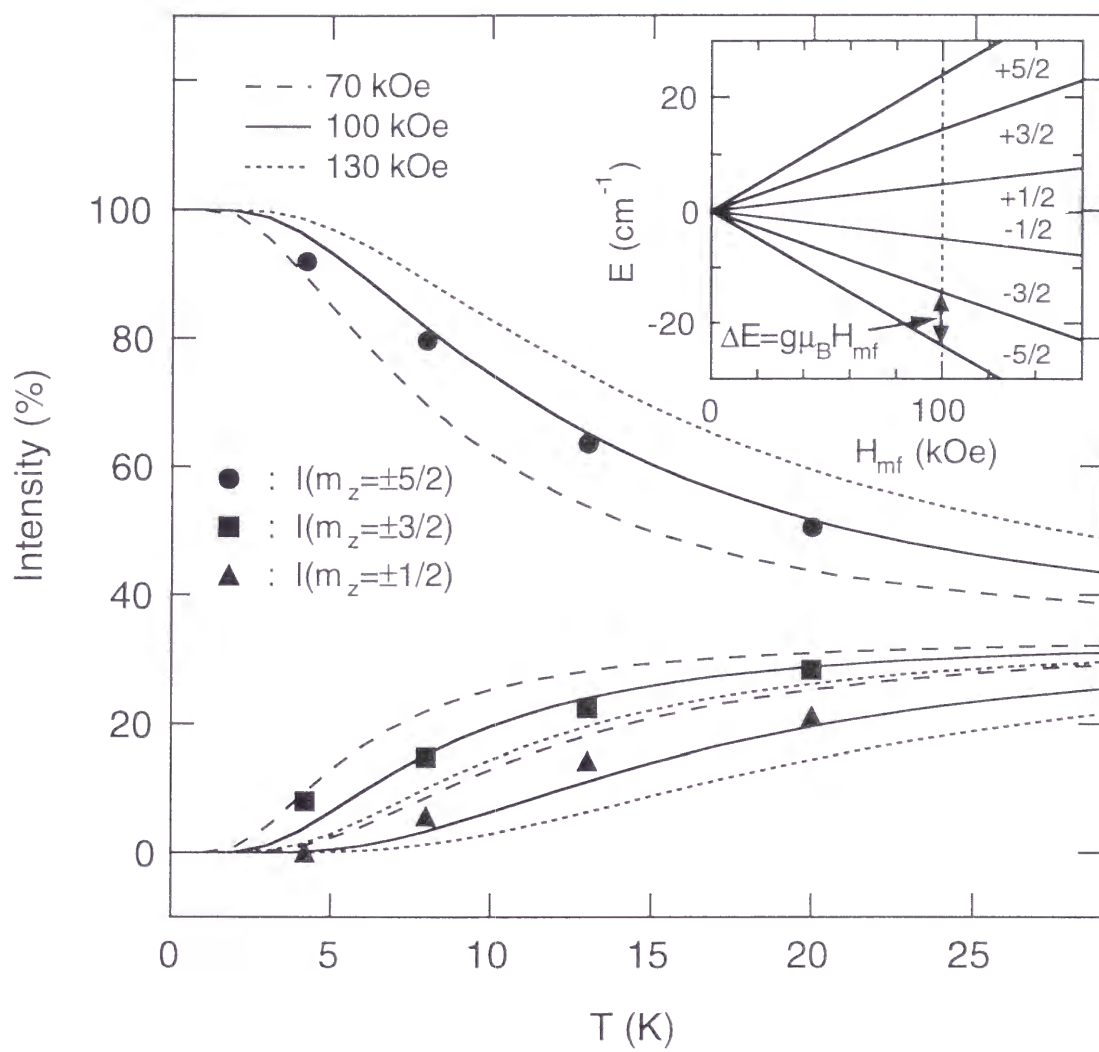


図 5-5 各 $|m_z|$ 準位のスペクトル強度比の温度依存.  
挿入図は $Fe^{3+}$ 電子準位のゼーマン分裂

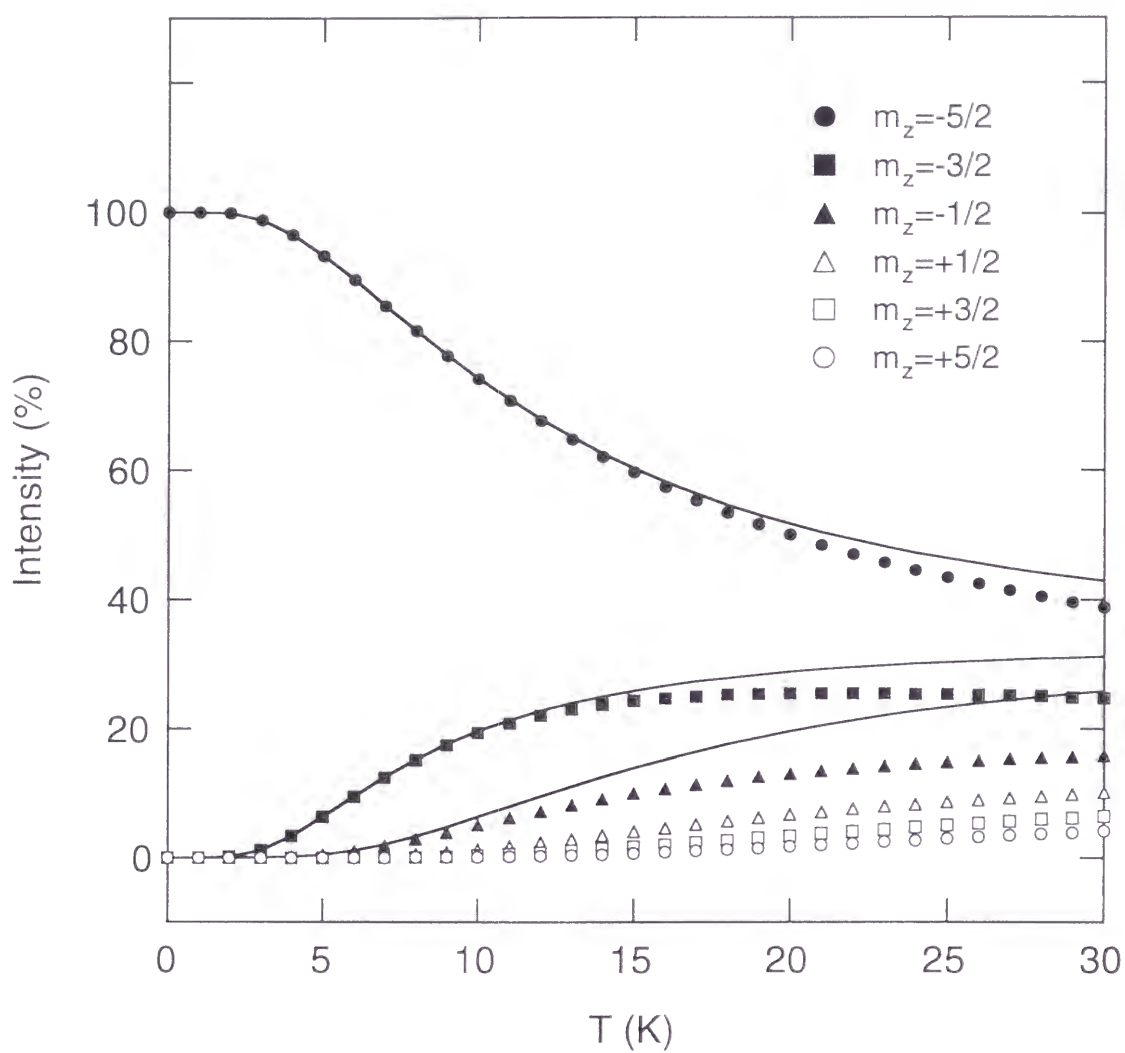


図 5-6  $H_{\text{rf}}=100 \text{ kOe}$  のときの各  $m_z$  準位のスペクトル強度比の計算値. 実線は  $|m_z|$  の計算値

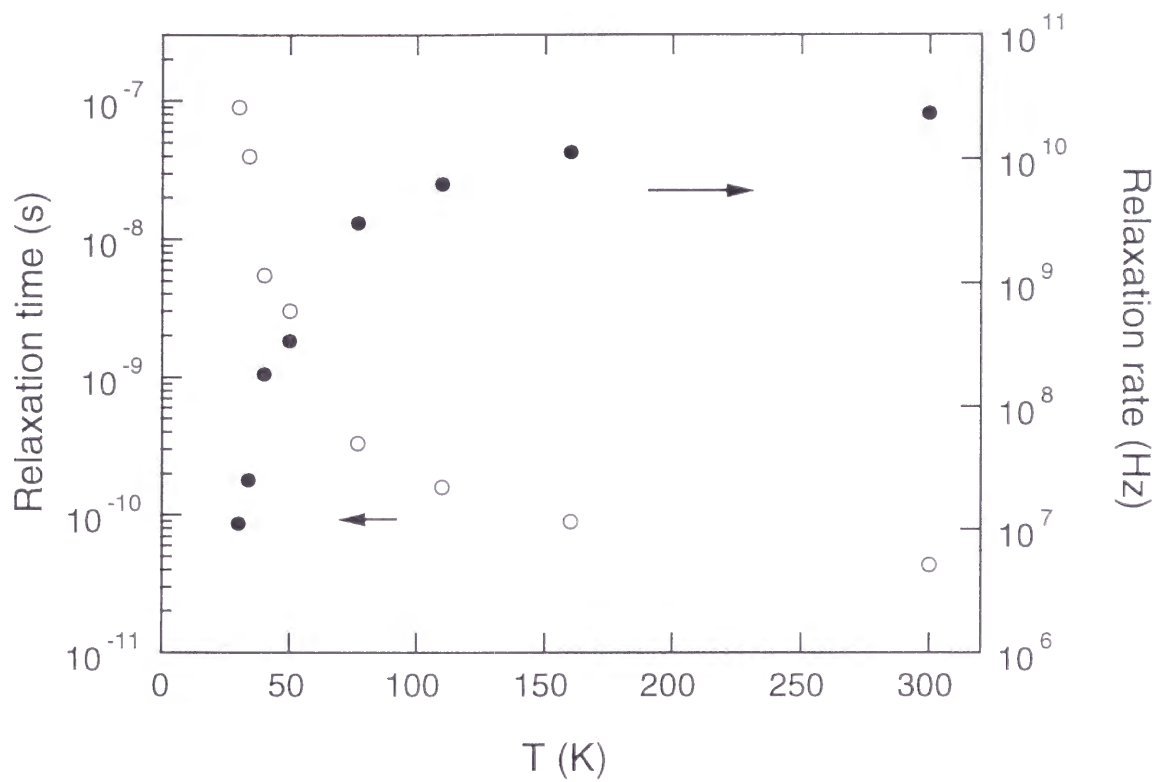


図 5.8  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  の緩和時間 (○) および緩和率 (●) の温度依存性

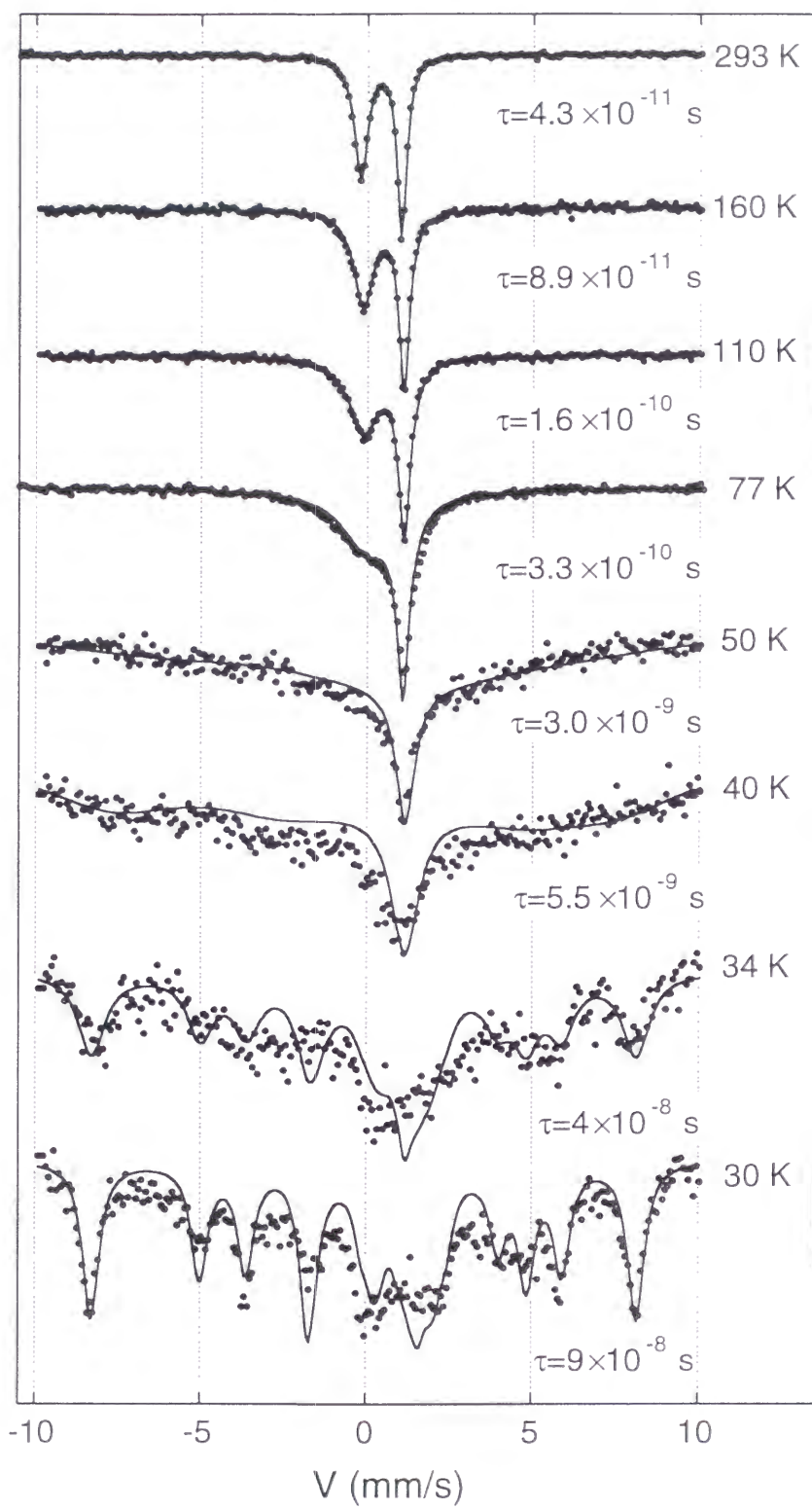
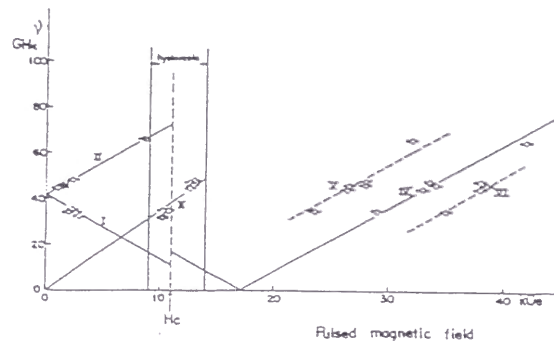
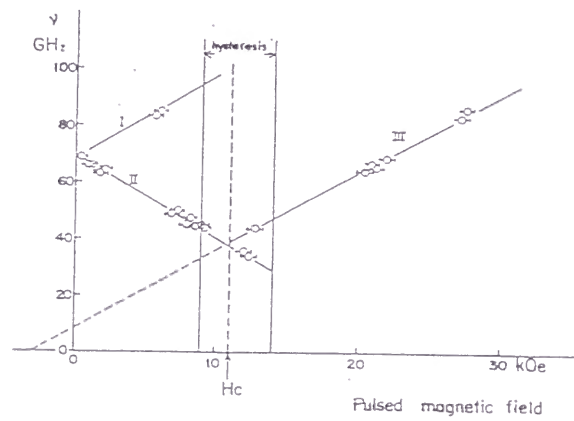


図 5-7  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  のメスバウアースペクトル ( $T > T_c$ )

(a)



(b)



(c)

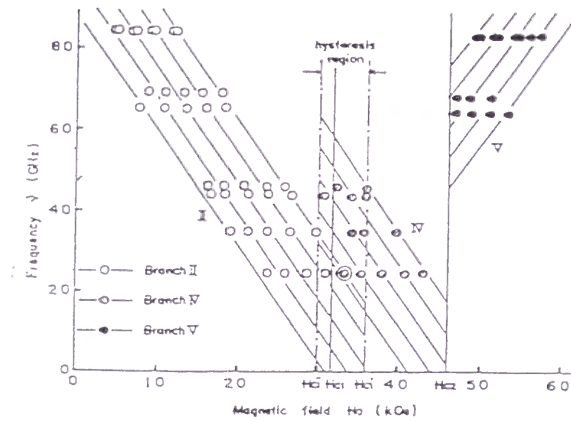


図 6-1 伊達らによる不純物 ESR. (a)  $\text{FeCl}_2$  中の  $\text{Fe}^{3+}$ , (b)  $\text{FeCl}_2$  中の  $\text{Mn}^{2+}$ , (c)  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中の  $\text{Mn}^{2+}$  [95-97]

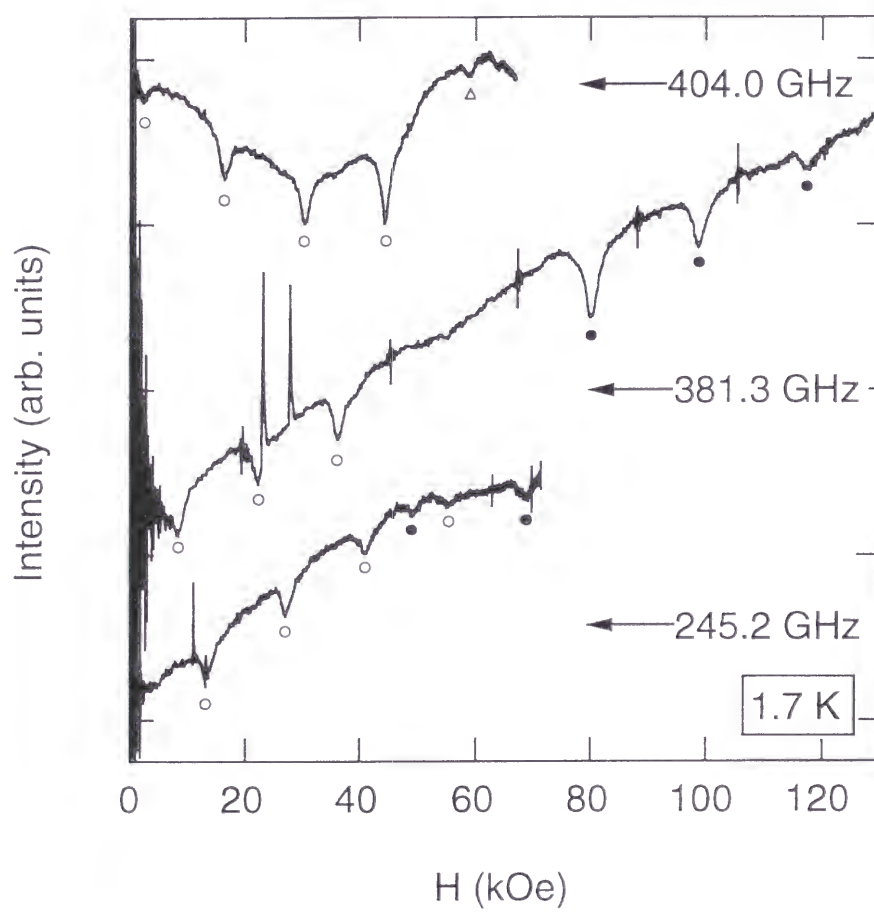


図 6-2  $\text{Ca}_3(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2\text{O}_6$  の ESR スペクトル

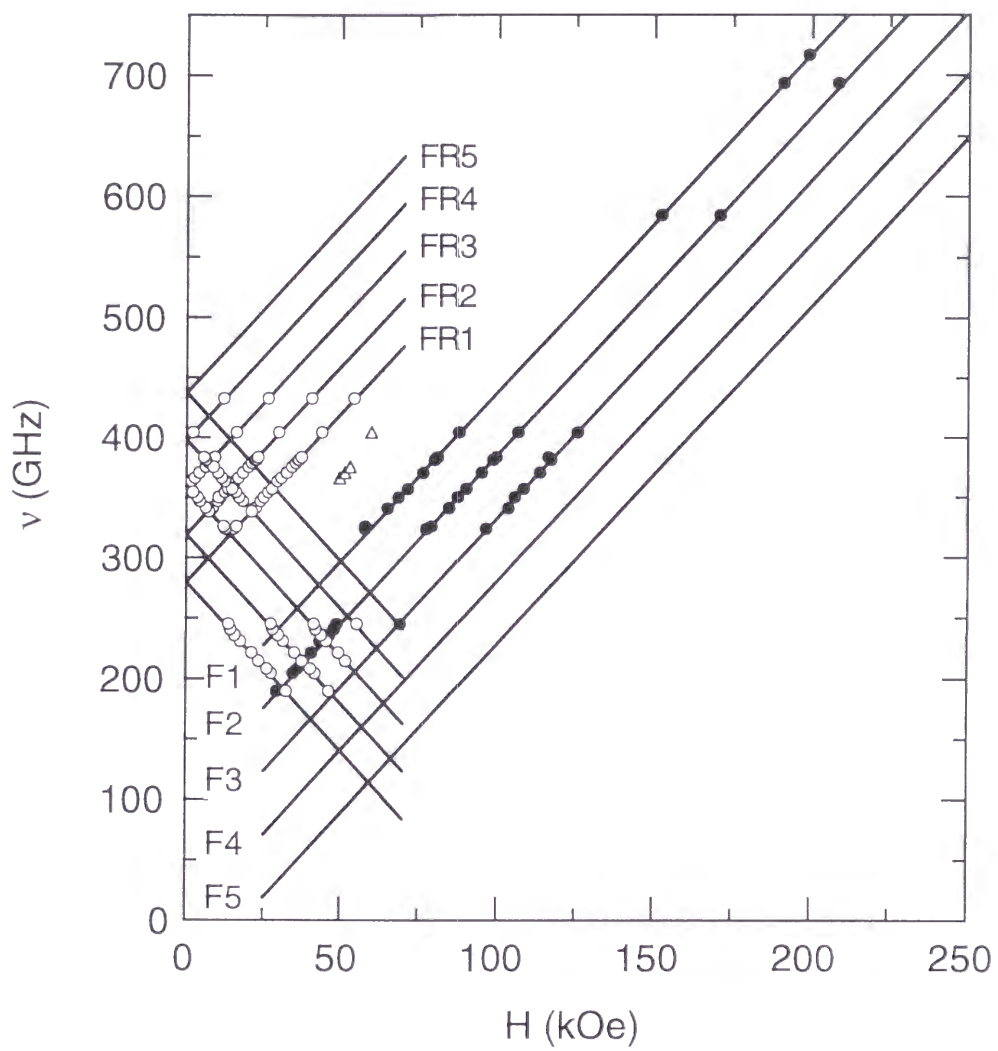


図 6-3  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  の不純物 ESR の  
共鳴周波数 vs. 磁場プロット



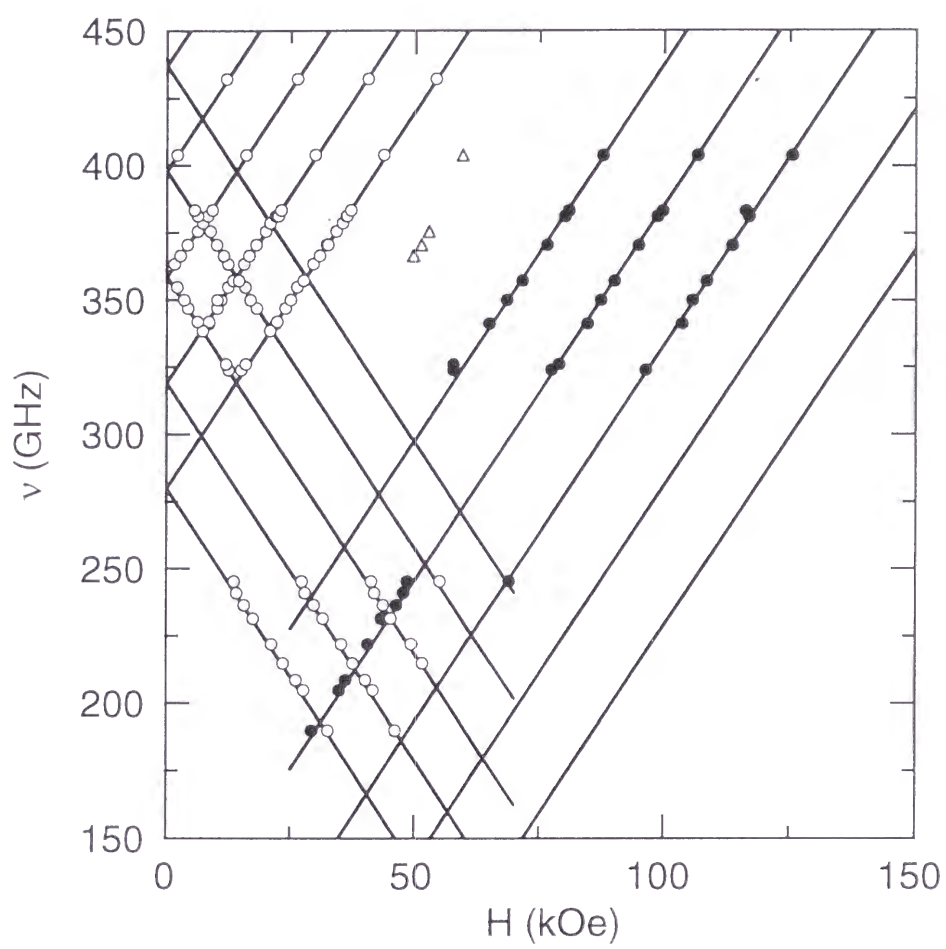


図 6-4 図 6-3 の拡大図

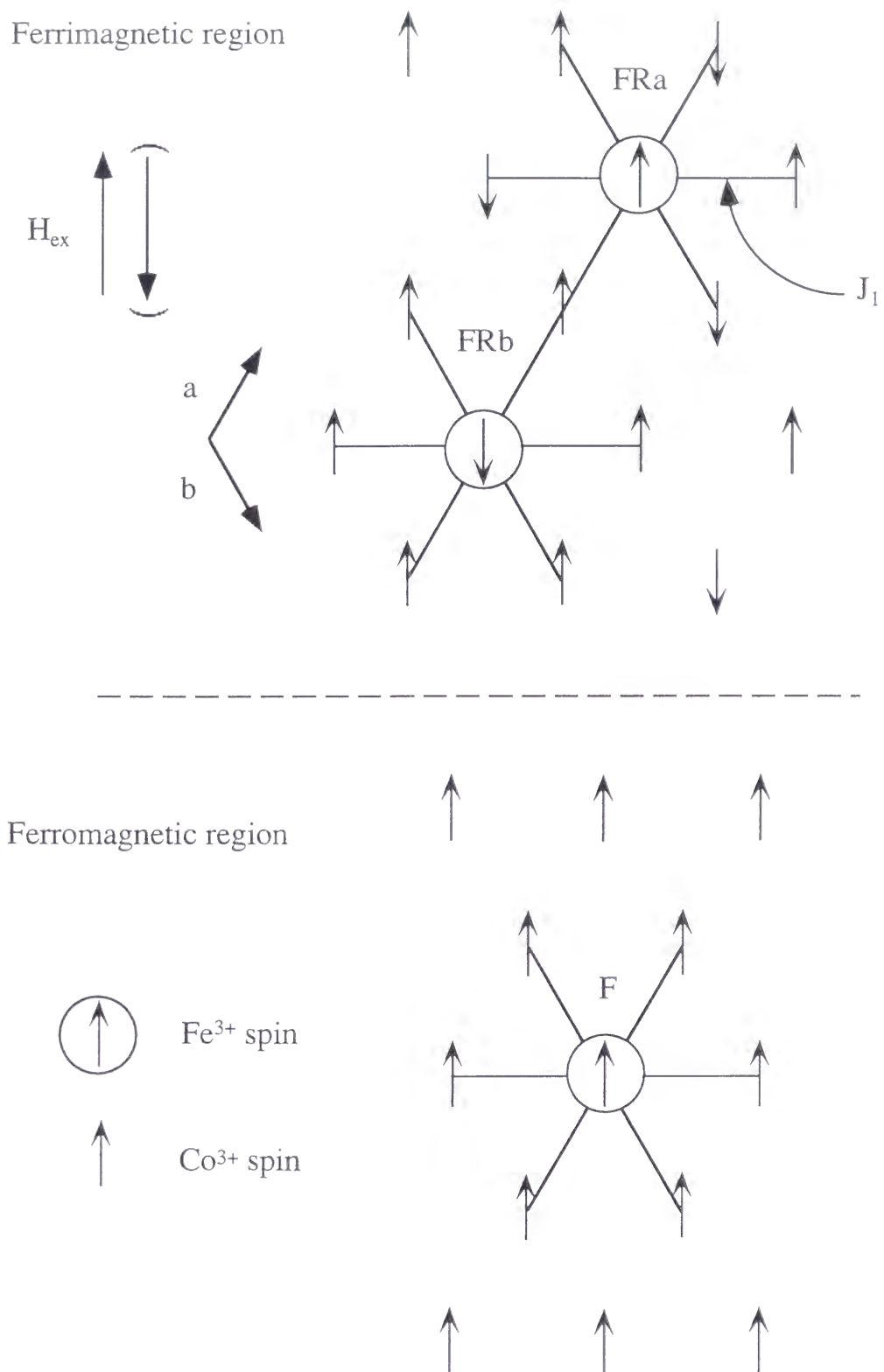


図 6-5 不純物スピンサイトの相互作用

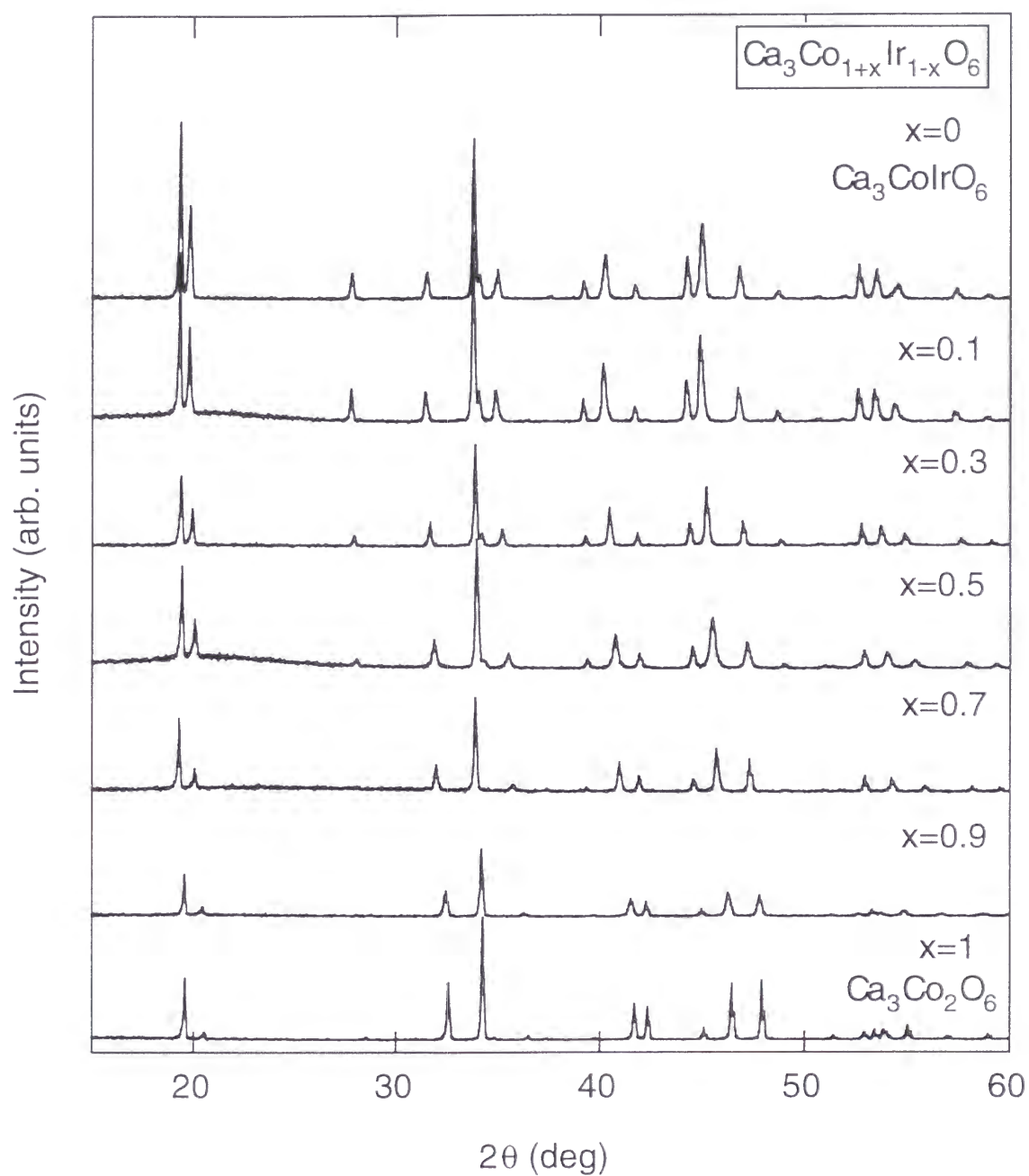


図 7-1  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  の粉末 X 線回折パターン

hkl	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I/I_0(\text{obs})$	$I/I_0(\text{calc})$
110	4.5904	4.5906	100	100
012	4.4755	4.4737	50	50
202	3.2087	3.2039	15	26
113	2.8412	2.8366	14	13
300	2.6527	2.6504	99	88
122	2.6300	2.6273	13	21
104	2.5644	2.5615	14	15
220	2.2985	2.2953	11	8
024	2.2403	2.2369	25	28
131	2.1641	2.1608	8	5
312	2.0448	2.0422	27	20
214	2.0145	2.0108	46	43
223	1.9395	1.9366	20	13
042	1.8696	1.8659	4	5
321	1.8031	1.7987	2	1
125	1.7615	1.7564	1	1
410	1.7379 }	1.7351	23 }	14
232		1.7285		2
134	1.7125	1.7094	17	18
116	1.6828	1.6789	7	11
404	1.6050	1.6020	6	7
413	1.5667 }	1.5636	3 }	1
143		1.5636		1

表 7-1  $\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$  の  $d$  と  $I$  の計算値と実験値

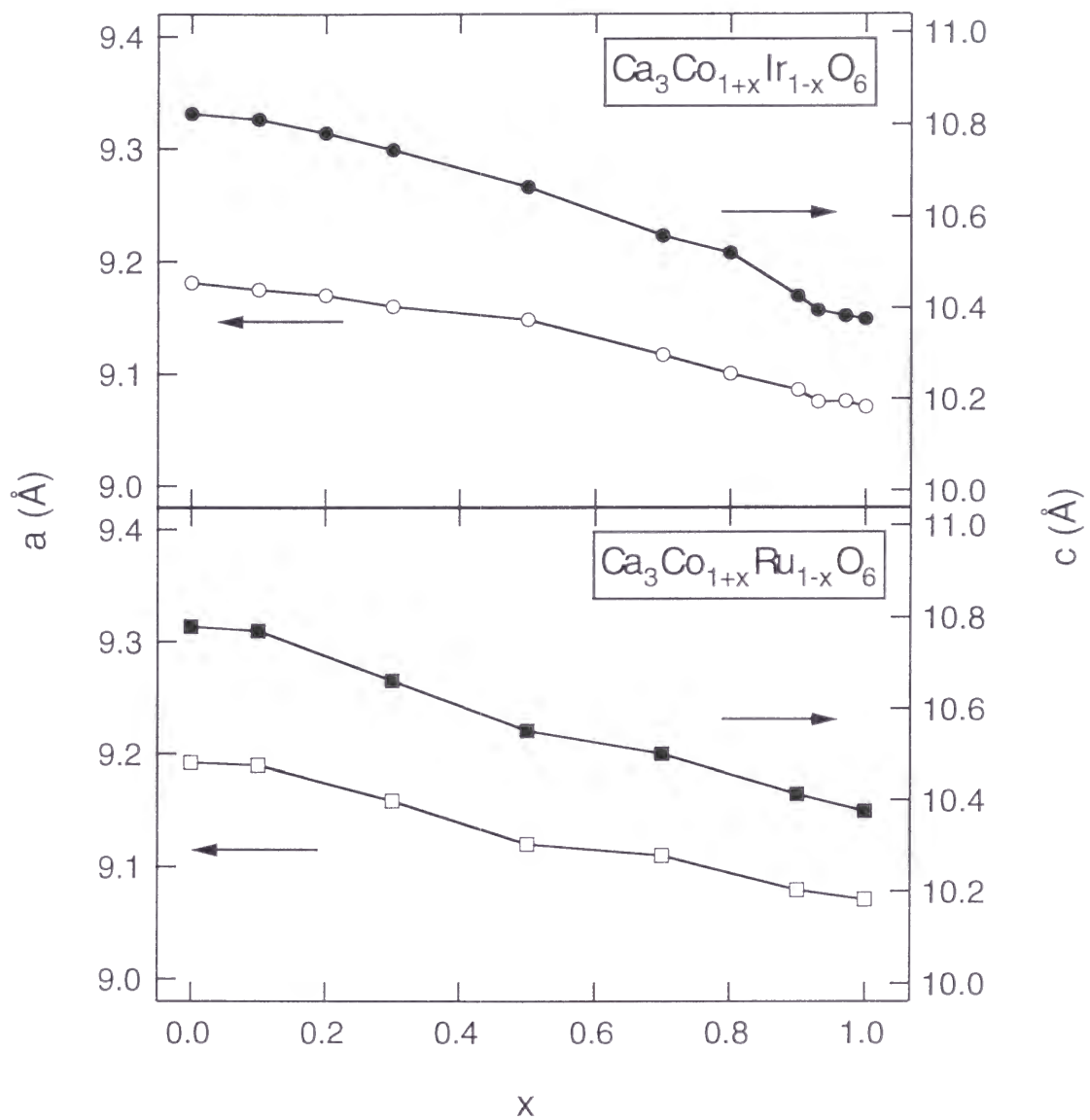


図 7-2  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{B}_{1-x}\text{O}_6$  (B=Ir, Ru) の格子定数

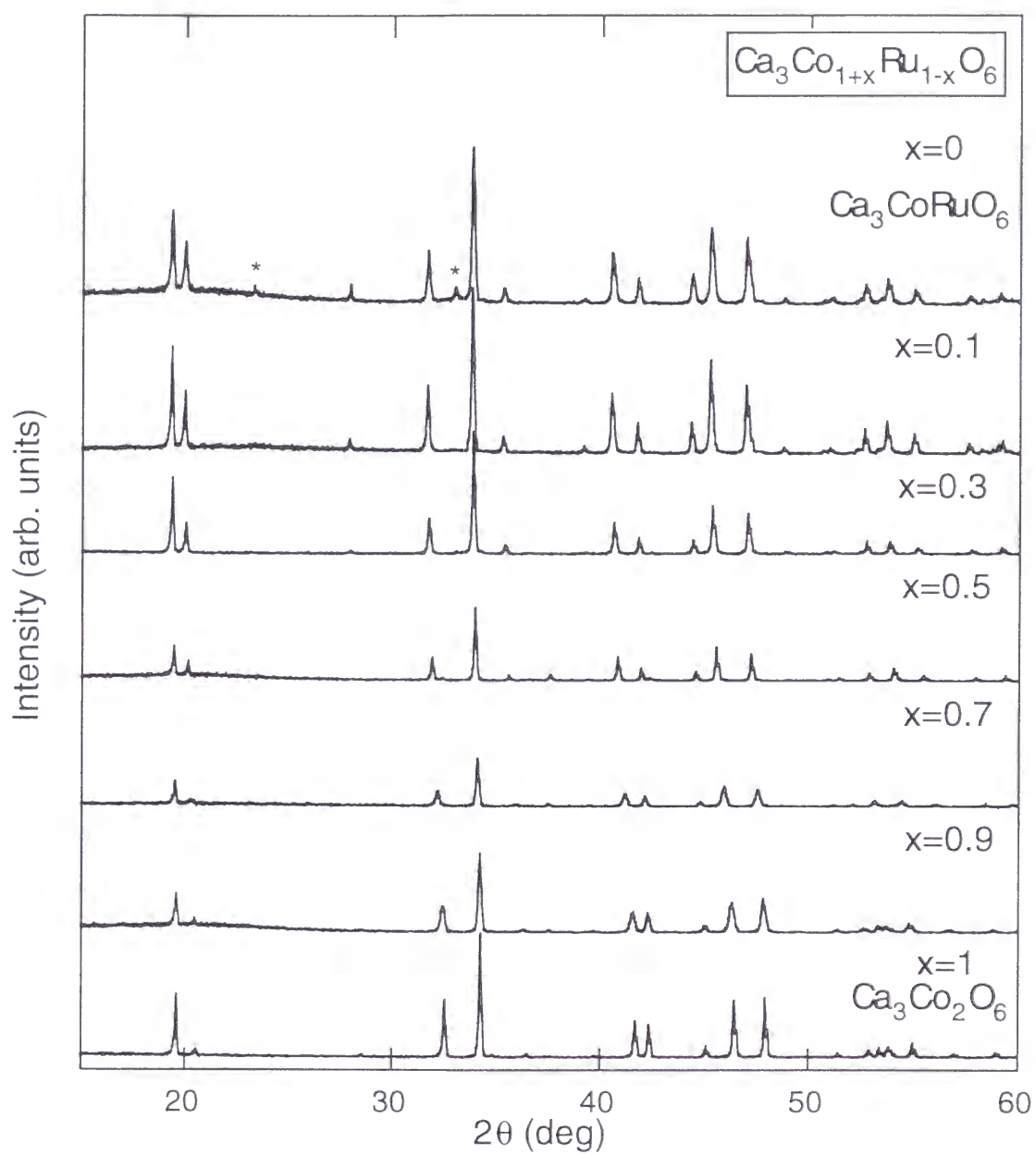


図 7-3 Ca<sub>3</sub>Co<sub>1-x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> の粉末 X 線回折パターン. \* は CaRuO<sub>3</sub>

hkl	d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	I/I <sub>0</sub> (obs)	I/I <sub>0</sub> (calc)
110	4.5997	4.5960	56	72
012	4.4535	4.4513	29	30
202	3.1974	3.1975	5	4
113	2.8255	2.8240	40	28
300	2.6543	2.6535	100	100
122	2.6271	2.6248	2	2
104	2.5447	2.5438	9	11
220	2.2990	2.2980	4	4
024	2.2266	2.2257	37	33
131	2.1632	2.1626	18	11
312	2.0430	2.0420	20	14
214	2.0044	2.0032	60	55
223	1.9349	1.9338	46	34
042	1.8668	1.8661	4	1
321	1.8011	1.8004	2	2
006	1.7906	1.7897	3	2
125	1.7379 }	1.7480	17 }	2
410		1.7371		14
134	1.7060	1.7052	21	18
116	1.6687	1.6678	7	9
404	1.5994	1.5988	6	6
413	1.5667 }	1.5628	3 }	5
143		1.5628		2

表 7-2  $\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$  の  $d$  と  $I$  の計算値と実験値



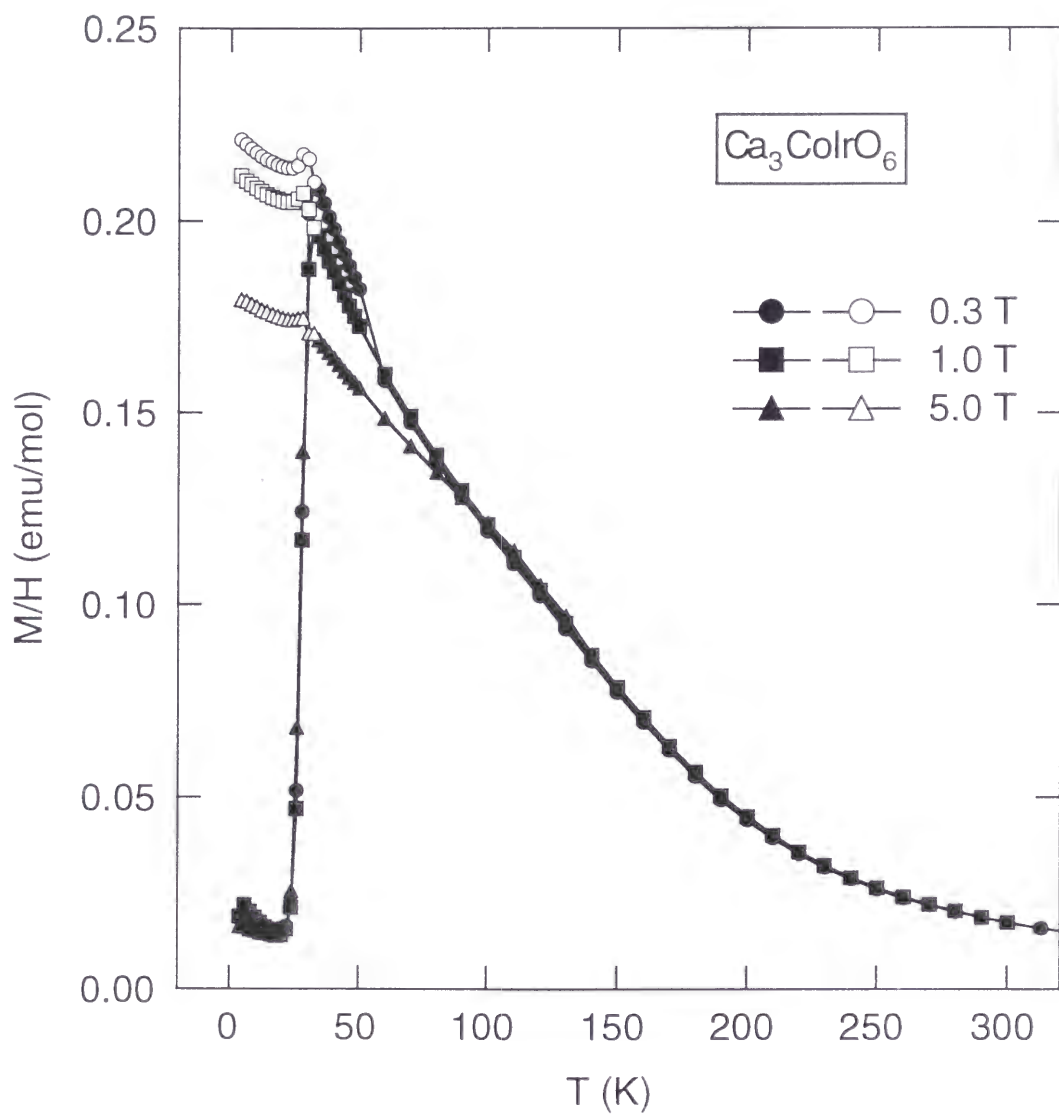


図 7-4 Ca<sub>3</sub>CoIrO<sub>6</sub> の M/H の温度依存性. ZFC(solid), FC(open)

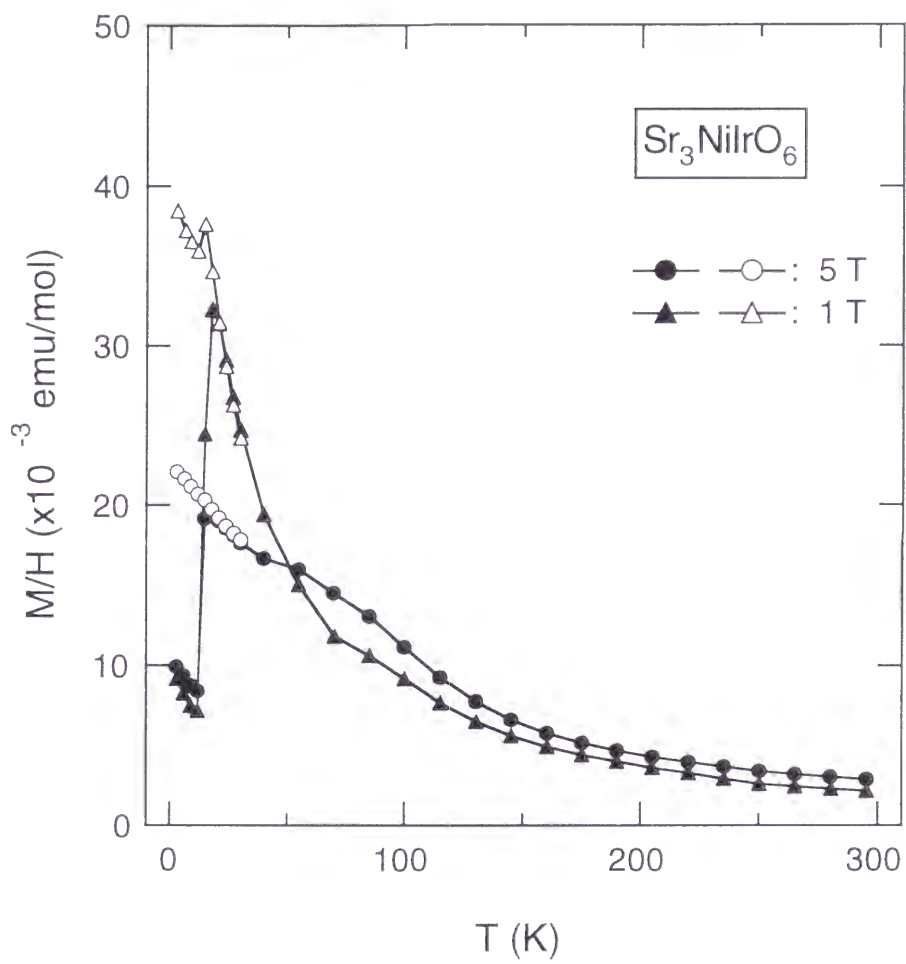


図 7-5  $\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$  の  $M/H$  の温度依存性. ZFC(solid), FC(open)

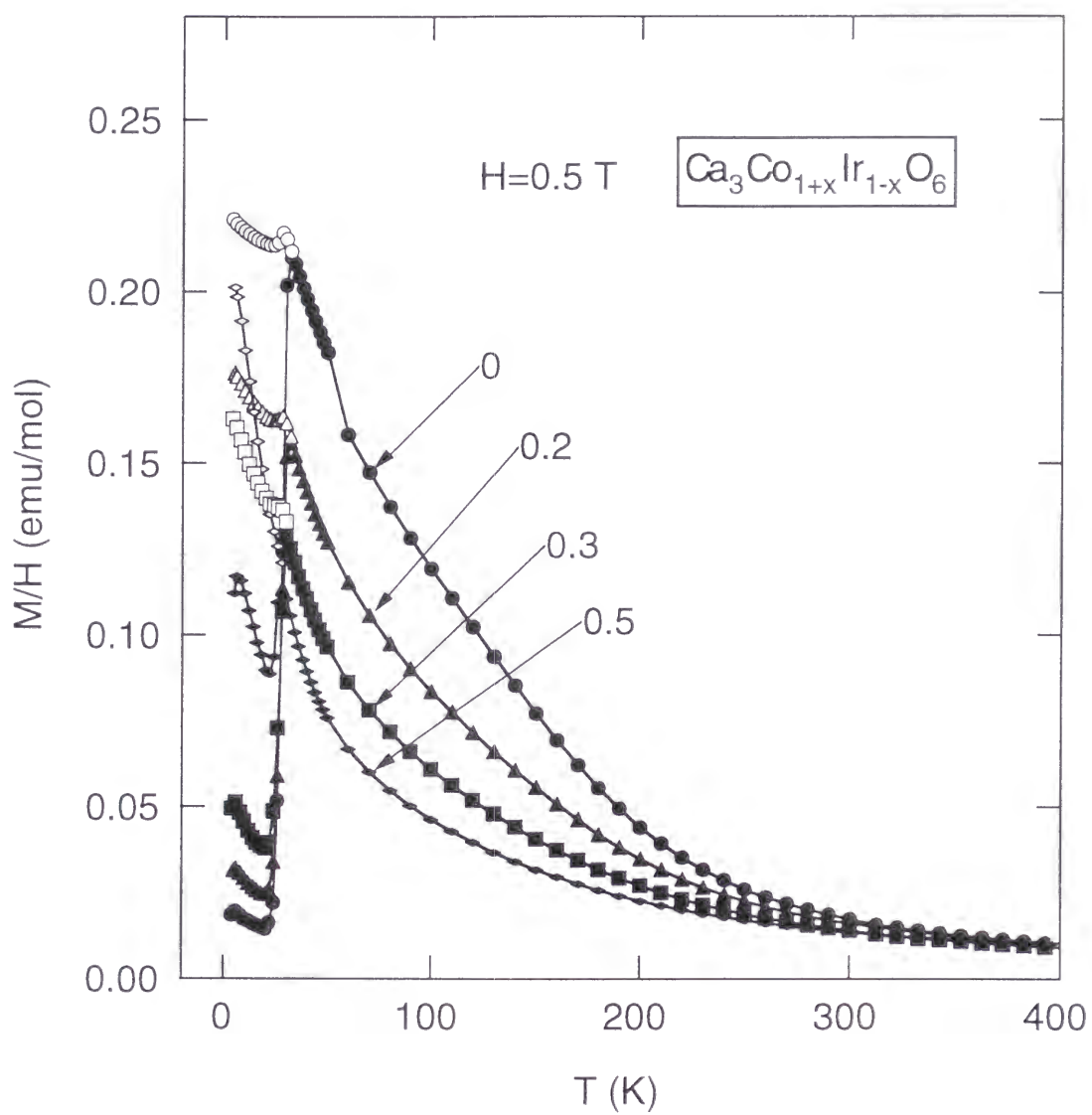


図 7-6  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  vs.  $T$  曲線 ( $x \leq 0.5$ ) . ZFC(solid), FC(open)

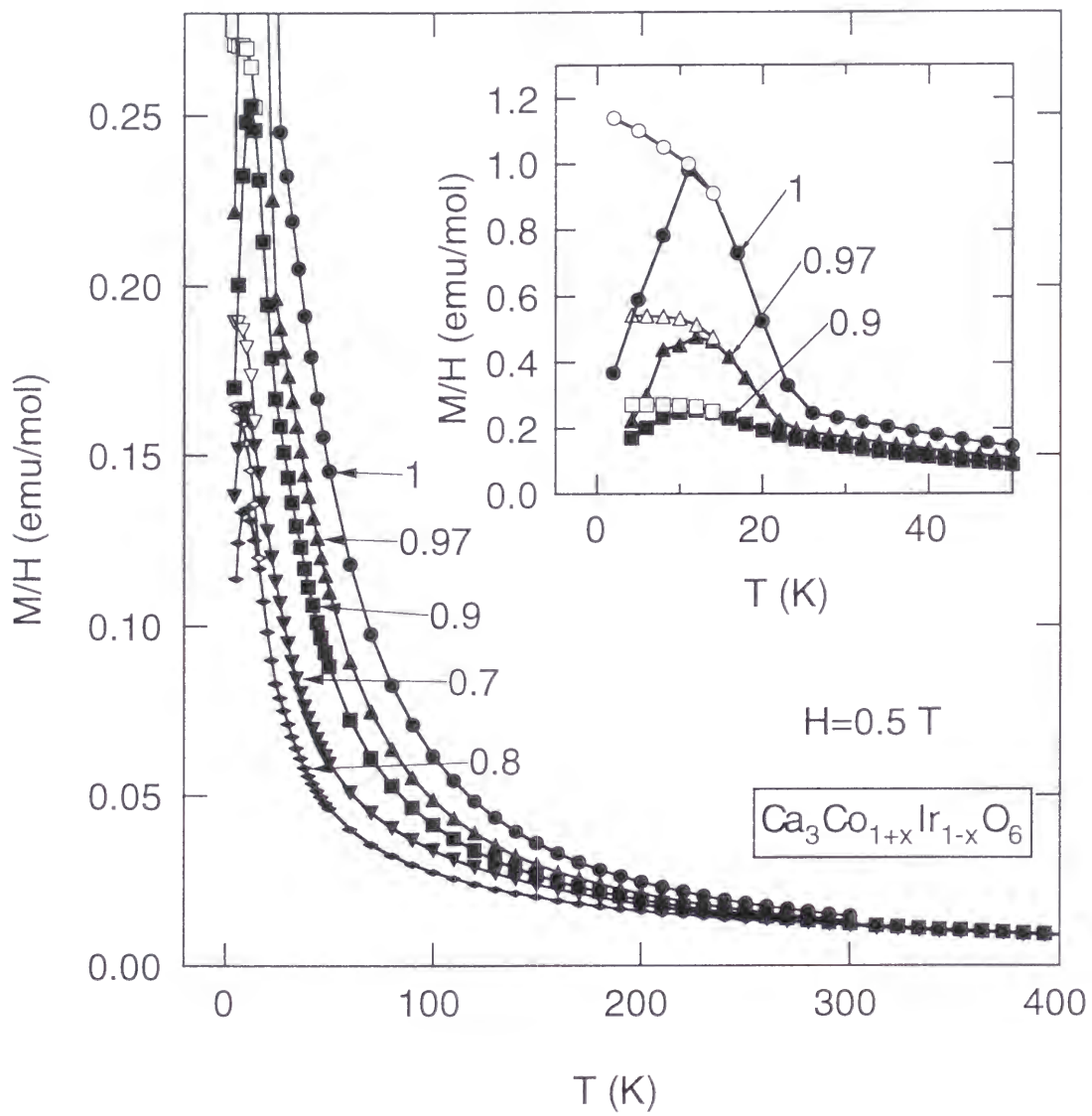


圖 7-7  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  vs.  $T$  曲線 ( $x > 0.5$ ) . ZFC(solid), FC(open)

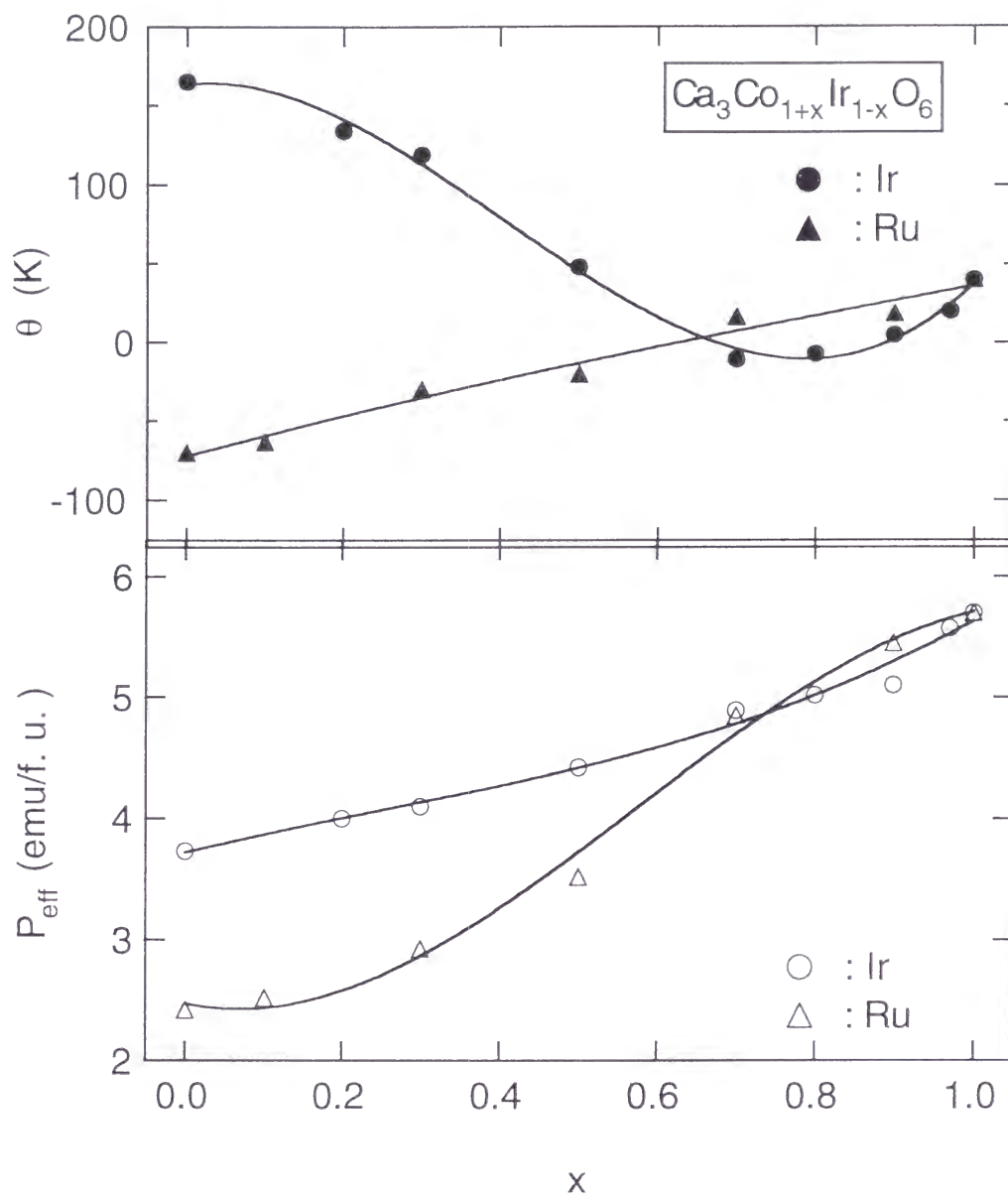


図 7-8  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ir}_{1-x}\text{O}_6$  の  $P_{\text{eff}}$  と  $\theta$

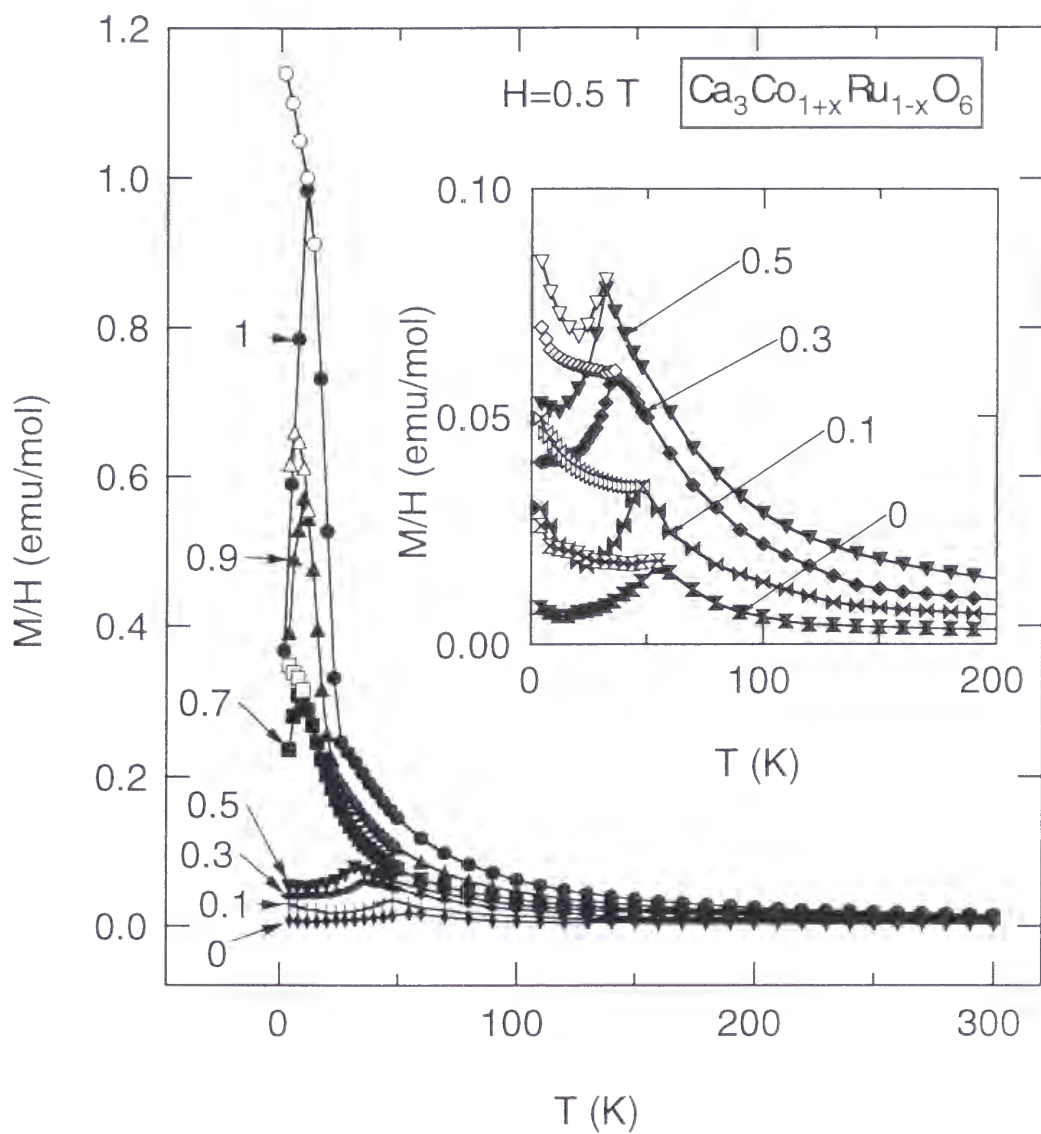


図 7-9  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$  vs.  $T$  曲線. ZFC(solid), FC(open).  
 $0 \leq x \leq 0.5$  については  $T_c$  付近を拡大して挿入図に示した

## 謝辞

本研究は、多くの方々のご指導とご協力のもとで行われた。本研究室の小菅皓二教授、吉村一良助教授、加藤将樹助手には、筆者が四回生のときに本研究室に配属されて以来終始たゆまぬ激励とご指導を賜った。

小菅皓二教授には筆者が博士課程から取り組んだテーマを長い目で見守っていただき、また特に固体化学的な立場から有益な議論をしていただいた。固体磁性の専門家である吉村一良助教授には本研究の細部にわたってご指導を仰いだ。筆者の拙く、時には的外れなアイディアにも耳を傾けていただいた。

メスバウアー分光実験は、京都大学化学研究所の大学院生の川崎修嗣氏、壬生攻助手、高野幹夫教授との共同研究である。また、同研究所の新庄輝也教授、細糸信好助教授には有益な助言を与えていただいた。同研究所の東正樹助手には、磁化測定装置の使用の手ほどきをしていただいた。パルス磁場による磁化測定は、東京大学物性研究所の三田村裕幸助手、後藤恒昭教授にお世話になった。ESR 測定は、東北大学の本河光博教授、野尻浩之助教授、大学院生の尾張勝弘氏にご協力いただいた。

最後に、無機物性化学研究室での学生生活は楽しく、かつ有意義な毎日であった。本研究室の秘書の坂田知代恵さんをはじめ、学生の皆様に深く感謝の意を表する。